

537,151

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 6 月 2 日 (02.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/049900 A1

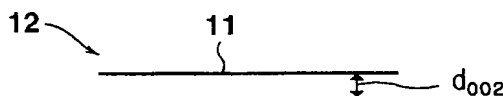
- (51) 国際特許分類⁷: D01F 9/127, 9/133, C01B 31/02 (71) 出願人 および
(72) 発明者: 持田 勲 (MOCHIDA, Isao) [JP/JP]; 〒813-0011 福岡県 福岡市東区 香椎 2-2-8-1 O Fukuoka (JP). 尹
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014892 聖昊 (YOON, Seong-Ho) [KR/JP]; 〒814-0001 福岡県 福
(22) 国際出願日: 2003 年 11 月 21 日 (21.11.2003) 岡市早良区 百道浜 4-3 シーサイドもちサウス
ページ 1-3 0 6 Fukuoka (JP).
(25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤岡 祐一 (FU-
(26) 国際公開の言語: 日本語 JIOKA, Yuichi) [JP/JP]; 〒851-0392 長崎県 長崎市 深
堀町五丁目 7 1 7 番 1 号 三菱重工業株式会社 長崎
研究所内 Nagasaki (JP). 安武 昭典 (YASUTAKE, Aki-
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱重 nori) [JP/JP]; 〒851-0392 長崎県 長崎市 深堀町五
工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒108-8215 東京都 港区 港南二丁目 目 7 1 7 番 1 号 三菱重工業株式会社 長崎研究所
1 6 番 5 号 Tokyo (JP). 内 Nagasaki (JP). 瀬戸口 稔彦 (SETOGUCHI, Toshi-
hiko) [JP/JP]; 〒851-0392 長崎県 長崎市 深堀町五丁
目 7 1 7 番 1 号 三菱重工業株式会社 長崎研究所内
Nagasaki (JP).

[続葉有]

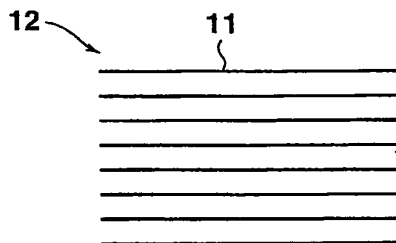
(54) Title: CARBON NANO FIBROUS ROD AND FIBROUS NANO CARBON, AND METHOD AND APPARATUS FOR PREPARING FIBROUS NANO CARBON

(54) 発明の名称: 炭素ナノ繊維素及び繊維状ナノ炭素並びに繊維状ナノ炭素の製造方法及びその装置

(a)



(b)



(57) Abstract: A carbon nano fibrous rod (12) which comprises carbon hexagonal net planes (11) having central axes extending in one direction; and a fibrous nano carbon which comprises a plurality of carbon nano fibrous rods (12) being collected three-dimensionally.

(57) 要約: 一方向に伸びる中心軸を有する炭素ヘキサゴナル網面 11 から炭素ナノ繊維素 12 を構成し、この炭素ナノ繊維素 12 を三次元的に集合して繊維状ナノ炭素を形成した。

BEST AVAILABLE COPY

WO 2005/049900 A1



(74) 代理人: 光石 俊郎, 外(MITSUISHI, Toshiro et al.); 〒
107-0052 東京都 港区 赤坂一丁目 9 番 1 5 号 日本短
波放送会館 光石法律特許事務所 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

炭素ナノ繊維素及び繊維状ナノ炭素並びに繊維状ナノ炭素の製造方法及びその装置

技術分野

本発明は、炭素ナノ繊維素（カーボンナノロッドCarbon Nano-Rod）及び繊維状ナノ炭素並びに繊維状ナノ炭素の製造方法及びその装置に関する。

背景技術

近年、ナノ単位（ $\text{nm}=10$ 億分の 1m ）の炭素材料として、例えば、カーボンナノファイバ（1983年、アメリカ、Hyperion Catalytic International会社、特開昭62-5000943号公報、Multi-walled Nanotube, The number of walls varies, with 8 to 15 being typical. The outside diameter of the tube is approximately 10 to 15 nanometers. The inside diameter is approximately 5 nanometers. Nanotubes are typically tens of microns in length. Aspect ratios on the order of 100 to 1000）,（H.P.Boehm, Carbon, 11, 583（1973）, H. Murayama, T. Maeda, Nature, 245, 791, Rodriguez, N.M. 1993. J. Mater. Res. 8: 3233）、カーボンナノチューブ（S. Iijima, Nature, 354, 56（1991）, S. Iijima, ）が発見されて微細炭素材として注目されている。

従来のカーボンナノファイバの構造の概略を第49図に示す。従来、カーボンナノファイバにおいては、第49図に示すように、カーボンのヘキサゴナル網面の板状体の積層構造からなる三種類の構造が提案されている（Rodriguez, N.M. 1993. J. Mater. Res. 8: 3233）。これら炭素材料は、その3次元構造として、第49図（a）のプレートリット（Platelet）構造、第49図（b）のヘリングボーン（Herringbone）又はフィシュボーン（Fishbone）構造、第49図（c）のチューブラ（Tubular）、リボン（Ribbon）またはパラレル（Parallel）構

造に分類されてきた。しかしながら、従来のカーボンナノファイバは、規定される単純構造から多様性がなく、多様な機能を同時に満足する材料としてになっていない。

近年、カーボンナノファイバを用いた用途研究がなされており、例えば、水素やリチウムの吸蔵や吸脱着、触媒作用、窒素酸化物の吸着等が挙げられる。しかしながら、これらの用途のカーボンナノファイバにおいては、対象物質に対する高い吸蔵量が要求されるものの、いまだに好適なものが出現していないのが現状である。

よって、多様な炭素ナノ繊維素の寸法、形状が多様な配向や集積により、極めて多様な構造を有する繊維状ナノ炭素を系統的に調製することで多様な特性を同時に付与できる繊維状ナノ炭素物質の出現が強く望まれている。

また、従来、カーボンナノファイバの製造においては、第50図に示すような基礎反応器が利用されている。第50図に示すように、従来の基礎反応器は、加熱手段02を備えた反応管03内のポート04上の触媒05に炭素源の原料ガス01を接触させることにより、該触媒05にカーボンナノファイバ06を成長させるといういわゆるバッチ式である。このため、第50図に示すような従来の装置においては、大量製造を行うことができないという問題があった。

そこで、例えば、第51図に示すように、原料ガス01を反応管03内に供給しながら加熱手段02により加熱することによりカーボンナノファイバを製造する気相流動法が考えられている。

しかしながら、第50図に示したような基礎反応器や第51図に示したような気相流動法においては、反応管03内が温度分布を生じやすく、不均一となりやすいという問題があると共に、成長した生成物が反応管03の内壁面に付着しやすく、生成物の回収が困難になってしまうという問題がある。この結果、スケールアップが難しいという問題がある。

本発明は、上記事情に鑑み、水素やリチウムの吸蔵や吸脱着、触媒作用、窒素酸化物の吸着等において、高い能力を発揮する炭素ナノ繊維素及び当該炭素ナ

ノ繊維素が配列して集積した繊維状ナノ炭素並びに当該繊維状ナノ炭素の製造方法及びその装置を提供することを課題とする。

発明の開示

前述した課題を解決するための第1の発明は、一方向に伸びる中心軸を有する炭素ヘキサゴナル網面からなることを特徴とする炭素ナノ繊維素である。

第2の発明は、第1の発明において、前記炭素ヘキサゴナル網面の軸幅(D)が、 2.5 ± 0.5 nmであり、炭素ヘキサゴナル網面の長さ(L)が、 17 ± 15 nmであることを特徴とする炭素ナノ繊維素である。

第3の発明は、第1又は第2の発明において、前記炭素ヘキサゴナル網面が、2～12層積層されていることを特徴とする炭素ナノ繊維素である。

第4の発明は、第1から第3の発明のいずれかの炭素ナノ繊維素が複数集合してなることを特徴とする繊維状ナノ炭素である。

第5の発明は、第4の発明において、前記炭素ナノ繊維素が、三次元的に最密充填された状態で積層していることを特徴とする繊維状ナノ炭素である。

第6の発明は、第4又は第5の発明において、前記炭素ナノ繊維素が中心軸を互いに平行とするように複数積層して炭素ナノ繊維素群を構成していることを特徴とする繊維状ナノ炭素である。

第7の発明は、第6の発明において、前記炭素ナノ繊維素群が、前記炭素ヘキサゴナル網面を2～12層積層してなる前記炭素ナノ繊維素と、前記炭素ヘキサゴナル網面を2～12層積層してなる前記炭素ナノ繊維素との間に、ナノ空隙を有しつつ三次元的に積層されたものであることを特徴とする繊維状ナノ炭素である。

第8の発明は、第4の発明において、前記炭素ナノ繊維素が軸端部で直列接合して軸方向にナノ繊維素群を構成してなることを特徴とする繊維状ナノ炭素である。

第9の発明は、第8の発明において、前記炭素ナノ繊維素の前記軸端部が熱処

理により接合していることを特徴とする繊維状ナノ炭素である。

第10の発明は、第6の発明において、前記炭素ナノ繊維素群が、前記炭素ナノ繊維素の積層方向の繊維軸と直交する軸に対して、0度より大きく20度未満の配列角度で配列することにより、柱状 (Columnar) 形をなしていることを特徴とする繊維状ナノ炭素である。

第11の発明は、第6の発明において、前記炭素ナノ繊維素群が、前記炭素ナノ繊維素の積層方向の繊維軸と直交する軸に対して、20度より大きく80度未満の配列角度で配列することにより、羽状 (Feather) 形をなしていることを特徴とする繊維状ナノ炭素である。

第12の発明は、第10又は第11の発明において、前記炭素ナノ繊維素群が杉綾構造であることを特徴とする繊維状ナノ炭素である。

第13の発明は、第10又は第11の発明において、700℃以下の熱処理条件において、前記炭素ヘキサゴナル網面の面間距離 (d_{002}) が0.500 nm未満であることを特徴とする繊維状ナノ炭素である。

第14の発明は、第10から第12の発明のいずれかにおいて、前記炭素ナノ繊維素の集合体の繊維幅が8～500 nmであり、繊維のアスペクト比 (繊維長/繊維幅) が10以上であることを特徴とする繊維状ナノ炭素である。

第15の発明は、第8の発明において、前記炭素ナノ繊維素群が、炭素ナノ繊維素の積層方向の繊維軸と直交する軸に対して、80度以上88度までの配列角度で配列することにより、チューブ状 (Tubular) 形をなしていることを特徴とする繊維状ナノ炭素である。

第16の発明は、第15の発明において、炭素ナノ繊維素の集合体の繊維幅が8～80 nmであり、繊維のアスペクト比 (繊維長/繊維幅) が30以上であることを特徴とする繊維状ナノ炭素である。

第17の発明は、第10から第16の発明のいずれかにおいて、繊維軸と直交する方向の断面構造が多角形であることを特徴とする繊維状ナノ炭素である。

第18の発明は、第10から第17の発明のいずれかにおいて、1600℃以

上で高温熱処理され、表面にある前記炭素ナノ繊維素の末端が二次元的にはループ状に形成され、三次元的にはドーム状に形成されていることを特徴とする繊維状ナノ炭素である。

また、前述した課題を解決するための第19の発明は、炭素原料を触媒を用いて高温の流動層中で反応させ、炭素ナノ繊維素の集合体からなる繊維状ナノ炭素を製造する方法であって、金属触媒を担持した担体をバインダーを介して結合してなる触媒兼用流動材を流動材として用い、還元ガスを供給する第1のガス供給工程と、前記炭素原料をガス状態で供給し、前記触媒兼用流動材の前記金属触媒の存在下で炭素ナノ繊維素を製造する炭素原料供給工程と、炭素を含有しないガスを供給し、前記触媒兼用流動材の流動機能を消失させる第2のガス供給工程とを行うことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法である。

第20の発明は、第19の発明において、前記触媒兼用流動材の平均粒径が、 $0.2 \sim 20 \text{ mm}$ であることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法である。

第21の発明は、第19の発明において、前記触媒兼用流動材が、前記担体の表面に前記触媒を担持したもの又はその凝集体からなることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法である。

第22の発明は、第19の発明において、前記触媒兼用流動材の前記担体が、カーボンブラック、アルミナ、シリカ、ケイ砂、アルミノシリケートのいずれかであることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法である。

第23の発明は、第19の発明において、前記触媒兼用流動材の前記金属触媒が、Fe、Ni、Co、Cu、Moのいずれか又はこれらのうち少なくとも2種以上の混合物であることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法である。

第24の発明は、第19の発明において、流動層内の流速が、 $0.02 \sim 2 \text{ m/s}$ であることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法である。

第25の発明は、第19の発明において、前記第1のガス供給工程、前記炭素原料供給工程、前記第2のガス供給工程の各工程の条件をそれぞれ独立して制御することを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法である。

第26の発明は、第25の発明において、前記条件が、温度、圧力、時間、ガス雰囲気であることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法である。

第27の発明は、第19の発明において、0.1～25気圧の圧力下、水素と不活性ガスとの混合ガス（水素分圧0～90%）中、前記触媒兼用流動材の前記触媒と前記炭素原料とを300～1300℃の温度で一定時間接触させることにより、繊維状ナノ炭素を製造することを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法である。

第28の発明は、第19の発明において、前記第1のガス供給工程、炭素原料供給工程の少なくとも一方の工程で、前記還元ガスの還元作用により、前記触媒兼用流動材の前記触媒成分をメタル化すると共に微細化することを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法である。

第29の発明は、第28項の発明において、前記触媒兼用流動材の前記金属触媒を微細化する際に、当該金属触媒の粒径を制御することにより、得られる前記繊維状ナノ炭素の径を制御することを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法である。

第30の発明は、第19の発明において、前記第2のガス供給工程が、前記流動層の局所に流速の速いゾーンを形成し、前記触媒兼用流動材の粒子同士、又は、当該粒子と壁面との衝突により、当該触媒兼用流動材の微細化摩耗の促進を図ることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法である。

第31の発明は、第30の発明において、前記流動層内の流速の速いゾーンを当該流動層の下部に形成することを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法である。

第32の発明は、第30の発明において、前記流動層内に高速ガスを吹き込むことにより、流速の速いゾーンを形成することを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法である。

第33の発明は、第32の発明において、前記流動層から飛散した粒子を前記高速ガスに同伴させて当該流動層内に再び供給することを特徴とする繊維状ナノ

炭素の製造方法である。

第 3 4 の発明は、第 1 9 の発明において、製造された前記繊維状ナノ炭素を前記担体又は前記触媒から分離することを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法である。

第 3 5 の発明は、第 1 9 の発明の繊維状ナノ炭素の製造方法の実施に使用する製造装置であって、前記触媒兼用流動材が充填されると共に、内部を加熱する加熱手段を備えた流動層反応器と、前記流動層反応器内に前記還元ガスを供給する第 1 のガス供給手段と、前記流動層反応器内に前記炭素原料をガス状態で供給する炭素原料供給手段と、炭素を含有しない前記ガスを前記流動層反応器内に供給する第 2 のガス供給手段と、前記流動層反応器からガス及び飛散粒子を排出する排出ラインとを備えることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置である。

第 3 6 の発明は、第 3 5 の発明において、前記飛散粒子を回収する回収手段を前記排出ラインに設けたことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置である。

第 3 7 の発明は、第 3 5 の発明において、前記流動層反応器の流動層部が、高速流動部と低速流動部とを有することを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置である。

第 3 8 の発明は、第 3 7 の発明において、前記高速流動部内に衝突部を有することを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置である。

第 3 9 の発明は、第 3 5 の発明において、前記流動層反応器内にガスを高速で吹き込む高速ガス吹込み手段を設けたことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置である。

第 4 0 の発明は、第 3 9 の発明において、前記ガスを高速で吹き込む際に、回収した粒子を同伴させることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置である。

第 4 1 の発明は、第 3 5 の発明において、前記流動材が流動移動可能な第 1、第 2、第 3 の流動室を前記流動層反応器内に形成すると共に、前記第 1 の流動室に前記第 1 のガス供給手段を連結し、前記第 2 の流動室に前記炭素原料供給手段を連結し、前記第 3 の流動室に前記第 2 のガス供給手段を連結したことを特徴と

する繊維状ナノ炭素の製造装置である。

第４２の発明は、第３５の発明において、前記流動材が流動移動可能な第１、第２の流動室を前記流動層反応器内に形成すると共に、前記流動層反応器と異なる別の流動層反応器を第３の流動室として設け、前記第２の流動室から前記第３の流動室に前記流動材を移送する移送手段を設けて、前記第１の流動室に前記第１のガス供給手段を連結し、前記第２の流動室に前記炭素原料供給手段を連結し、前記第３の流動室に前記第２のガス供給手段を連結したことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置である。

第４４の発明は、第１９の発明の繊維状ナノ炭素の製造方法の実施に使用する製造装置であって、前記触媒兼用流動材が内部に充填され、内部を加熱する加熱手段を有すると共に、内部に前記還元ガスを供給する第１のガス供給手段を有する第１の流動層反応器と、前記第１の流動層反応器から前記流動材を移送する移送手段を有すると共に、内部に前記炭素原料をガス状態で供給する炭素原料供給手段を有する第２の流動層反応器と、前記第２の流動層反応器から前記流動材及び反応生成物を移送する移送手段を有すると共に、炭素を含有しない前記ガスを内部に供給する第２のガス供給手段を有する第３の流動層反応器と、前記第３の流動層反応器からガス及び飛散粒子を排出する排出ラインとを備えることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置である。

第４５の発明は、第４４の発明において、前記第１の流動層反応器を複数備えることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置である。

第４６の発明は、第４４の発明において、前記第２の流動層反応器を複数備えることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置である。

第４７の発明は、第４４の発明において、前記第３の流動層反応器を複数備えることを特徴とする。

第４８の発明は、第３５から第４７の発明のいずれかにおいて、前記触媒兼用流動材の平均粒径が、０．２～２０mmであることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置である。

第４９の発明は、第３５から第４７の発明のいずれかにおいて、前記触媒兼用流動材が、前記担体の表面に前記触媒を担持したもの又はその凝集体からなることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置である。

第５０の発明は、第３５から第４７の発明のいずれかにおいて、前記触媒兼用流動材の前記担体が、カーボンブラック、アルミナ、シリカ、ケイ砂、アルミノシリケートのいずれかであることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置である。

第５１の発明は、第３５から第４７の発明のいずれかにおいて、前記触媒兼用流動材の前記金属触媒が、Fe、Ni、Co、Cu、Moのいずれか又はこれらのうち少なくとも２種以上の混合物であることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置である。

第５２の発明は、第３５から第４７の発明のいずれかにおいて、流動層内の流速が、 $0.02 \sim 2 \text{ m/s}$ であることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置である。

第５３の発明は、第３５から第４７の発明のいずれかにおいて、 $0.1 \sim 25$ 気圧の圧力下、水素と不活性ガスとの混合ガス（水素分圧 $0 \sim 90\%$ ）中、前記触媒兼用流動材の前記触媒と前記炭素原料とを $300 \sim 1300^\circ\text{C}$ の温度で一定時間接触させることにより、繊維状ナノ炭素を製造することを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置である。

図面の簡単な説明

第１図は、本発明に係る炭素ナノ繊維素の模式図である。

第２図は、本発明に係る炭素ナノ繊維素群の模式図である。

第３図は、本発明に係る炭素ナノ繊維素及び繊維状ナノ炭素の模式図である。

第４図は、本発明に係る炭素ナノ繊維素の断面模式図である。

第５図は、本発明に係る炭素ナノ繊維素の熱処理の模式図である。

第６図は、炭素ナノ繊維素を製造したままの状態及び熱処理した後の顕微鏡写

真図である。

第 7 図は、炭素ナノ繊維素の高分解能透過型顕微鏡写真図及び走査型トンネル電子顕微鏡写真図である。

第 8 図は、走査型トンネル電子顕微鏡写真図及びその模式図である。

第 9 図は、炭素ナノ繊維素群を形成している様子を示す模式図である。

第 10 図は、Columnar 構造の繊維状ナノ炭素の高分解能透過型顕微鏡写真図である。

第 11 図は、炭素ナノ繊維素群の各種形状の模式図である。

第 12 図は、柱状 (Columnar) 構造の繊維状ナノ炭素集合体の模式図である。

第 13 図は、他の柱状 (Columnar) 構造の繊維状ナノ炭素集合体の模式図である。

第 14 図は、繊維状ナノ炭素の断面模式図である。

第 15 図は、炭素ナノ繊維素の各種形状の走査型トンネル電子顕微鏡写真図である。

第 16 図は、炭素ナノ繊維素の各種形状の走査型トンネル電子顕微鏡写真図である。

第 17 図は、羽状 (Feather) 構造の繊維状ナノ炭素集合体の模式図である。

第 18 図は、羽状 (Feather) 構造の繊維状ナノ炭素の高分解能透過型顕微鏡写真図である。

第 19 図は、チューブ状 (Tubular) 構造の繊維状ナノ炭素集合体の模式図である。

第 20 図は、炭素ナノ繊維素を熱処理した模式図とそれが集合してなる繊維状ナノ炭素の模式図である。

第 21 図は、Columnar 構造の繊維状ナノ炭素を構成する炭素ナノ繊維素群の 2800℃高温処理した後の構造を、高分解能透過型電子顕微鏡の透過電子ビームの角度を変化させて(-30度、0度、+30度)撮影した写真図である。

第 22 図は、Columnar 構造の繊維状ナノ炭素を構成する炭素ナノ繊維素群の 2

800℃高温処理品の高分解能透過型電子顕微鏡写真図である。

第23図は、第21図の角度−30度の2800℃高温処理品の高分解能透過型電子顕微鏡写真図（倍率：60万倍）である。

第24図は、第21図の角度0度の2800℃高温処理品の高分解能透過型電子顕微鏡写真図である。

第25図は、第21図の角度+30度の2800℃高温処理品の高分解能透過型電子顕微鏡写真図である。

第26図は、第23図の角度−30度の2800℃高温処理品の高分解能透過型電子顕微鏡写真図である。

第27図は、第24図の角度0度の2800℃高温処理品の高分解能透過型電子顕微鏡写真図である。

第28図は、第25図の角度+30度の2800℃高温処理品の高分解能透過型電子顕微鏡写真図である。

第29図は、柱状（Columnar）構造、羽状（Feather）構造、チューブ状（Tubular）構造の繊維状ナノ炭素の高分解能透過型顕微鏡写真図である。

第30図は、Columnar構造の繊維状ナノ炭素を構成する製造（鉄触媒を用いて、600℃で製造）した状態の炭素ナノ繊維素群、及び2000℃及び2800℃で各々高温処理した後の構造の高分解能透過型電子顕微鏡の写真である。

第31図は、Columnar構造の炭素ナノ繊維群からなる繊維状ナノ炭素の熱処理前後のラマン散乱スペクトル図である。

第32図は、本発明に係る炭素ナノ繊維素の製造装置の第1の実施の形態の概略図である。

第33図は、本発明に係る炭素ナノ繊維素の製造方法の模式図である。

第34図は、繊維状ナノ炭素の分離の一例を示す図である。

第35図は、粒径と流速との関係を示す図である。

第36図は、粒径と流速との関係を示す図である。

第37図は、本発明に係る炭素ナノ繊維素の製造装置の第2の実施の形態の概

略図である。

第 38 図は、本発明に係る炭素ナノ繊維素の製造装置の第 3 の実施の形態の概略図である。

第 39 図は、本発明に係る炭素ナノ繊維素の製造装置の第 4 の実施の形態の概略図である。

第 40 図は、炭素ナノ繊維素の模式図概略図である。

第 41 図は、炭素ナノ繊維素の模式図概略図である。

第 42 図は、本発明に係る炭素ナノ繊維素の製造装置の第 5 の実施の形態の概略図である。

第 43 図は、本発明に係る炭素ナノ繊維素の製造装置の第 5 の実施の形態の他の概略図である。

第 44 図は、本発明に係る炭素ナノ繊維素の製造装置の第 6 の実施の形態の概略図である。

第 45 図は、本発明に係る炭素ナノ繊維素の製造装置の第 6 の実施の形態の他の概略図である。

第 46 図は、実施例 1 で得られた繊維状ナノ炭素の顕微鏡写真である。

第 47 図は、実施例 2 で得られた繊維状ナノ炭素の顕微鏡写真である。

第 48 図は、実施例 3 で得られた繊維状ナノ炭素の顕微鏡写真である。

第 49 図は、従来のナノファイバのモデル図である。

第 50 図は、従来の基礎反応器の説明図である。

第 51 図は、従来の気相流動法の説明図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明に係る炭素ナノ繊維素及び繊維状ナノ炭素並びに繊維状ナノ炭素の製造方法及びその装置の実施の形態を以下に説明するが、本発明はこれらの実施の形態に限定されるものではない。

〈炭素ナノ繊維素及び繊維状ナノ炭素〉

本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、繊維状ナノ炭素（いわゆるカーボンナノファイバ）の新規なナノ構成単位を見出し、その構造単位からなる繊維状ナノ炭素を定義すると共に、700℃以下の比較的低温の製造条件だけで炭素ヘキサゴナル網面の面間距離（ d_{002} ）が0.500nm以下の非常に高い黒鉛化度を示す多角形断面の繊維状ナノ炭素を見出すと共に、この繊維状ナノ炭素の構成単位が独立した炭素ナノ繊維素の集合体であることを見出した。

さらに、上記多角形断面の繊維状ナノ炭素の集合により、例えば、繊維幅が平均100nm、アスペクト比が30程度のものが、窒素BET測定で表面積が200m²以上を示す多角形の繊維状ナノ炭素となることを見出した。

ここで、炭素ヘキサゴナル網面（炭素ヘキサゴナルネットワーク）とそれのナノ集合体である炭素ナノ繊維素及びこの炭素ナノ繊維素が配列して積層した繊維状ナノ炭素を第1、2図に基づいて説明する。

第1図は、複数の炭素ヘキサゴナル網面からなる炭素ナノ繊維素の模式図であり、第2図は、炭素ナノ繊維素の集合状態を示す模式図である。

本実施の形態では、第1、2図に示すように、一方向に伸びる中心軸を有する炭素ヘキサゴナル網面11から炭素ナノ繊維素（カーボン ナノファイブラスーロッド：Carbon Nano-fibrous-Rod）12が構成されている。上記炭素ナノ繊維素12は、1枚（又は1層）でも基本構成単位となるが、通常は、上記炭素ヘキサゴナル網面11が2～12層層状に積層して1つの構成単位を形成している。

また、上記積層数は、4～10層とするのが好適である。このように炭素ナノ繊維素12が2～12層の積層により単位を構成している理由は、まだ明らかではないが、合成に使われる金属触媒の結晶格子構造と関係があるのではないかと考えられる。

ここで、第1図（a）は、炭素ヘキサゴナル網面11が2層により炭素ナノ繊維素12の一構成単位を形成した模式図である。また、第1図（b）は、炭素ヘキサゴナル網面11が8層により炭素ナノ繊維素12の一構成単位を形成した模式図である。この炭素ナノ繊維素12を構成する炭素ヘキサゴナル網面11は、

軸幅 (D) が $2.5 \pm 0.5 \text{ nm}$ であり、長さ (L) が $17 \pm 15 \text{ nm}$ である。なお、上記大きさが上記範囲外の場合には、良好な炭素ナノ繊維素 12 を形成することができない。

また、第 2 図に示すように、この炭素ナノ繊維素 12 が複数最密充填積層して炭素ナノ繊維素群 13 を構成することにより、その炭素ナノ繊維素 12 同士で形成される軸 (第 2 図中 X 軸方向) に沿ったナノ空隙 14 が多数存在することになる。上記ナノ空隙 14 は、例えば、水素やリチウム等の原子を取り込む空間となる。上記ナノ空隙 14 の多数の存在により、触媒活性、特定物質の吸蔵又は吸着等の新規の機能性材料としての効果が発現される。

第 2 図 (a) においては、炭素ナノ繊維素 12 同士が接触しているようにみえるが、炭素ナノ繊維素 12 同士が接触している場合もあるし、接触していない場合もある。接触していない場合には、ナノ空隙 14 が増加することになる。第 2 図 (b) は、六角形断面の炭素ナノ繊維素 12 が少し隙間を有するように集合している。このように、炭素ナノ繊維素 12 からなる炭素ナノ繊維素群 13 が三次元的に繊維状に複数集合することにより、第 3 図に示すように、繊維状ナノ炭素 (いわゆるカーボンナノファイバ) 15 を形成するものとなる。

また、炭素ナノ繊維素 12 は、軸と直交する方向の断面構造が第 2 図 (a) では円形であり、第 2 図 (b) では六角形であるが、本発明は、これらに限定されるものではない。例えば、第 4 図に示すように、円形 (第 4 図 (a) 参照) や六角形 (第 4 図 (b) 参照) はもちろんのこと、例えば、八角形 (第 4 図 (c) 参照)、四角形 (第 4 図 (d) 参照) 等の矩形状であってもよい。

上記炭素ナノ繊維素群 13 が三次元的に複数集合してなる繊維状ナノ炭素 15 の代表的な構造としては、例えば、柱状 (Columnar) 構造、羽状 (Feather) 構造、チューブ状 (Tubular) 構造等が挙げられる (詳細は後述する)。なお、本実施の形態では、一例として、柱状 (Columnar) 構造の繊維状ナノ炭素 15 を中心に説明する。

本発明に係る炭素ナノ繊維素 12 が一構成単位であることは、製造したままの

状態では明確でないが、製造後に 1600℃以上の熱処理（又は炭化处理）することにより明確となる。すなわち、上記 1600℃以上の高温で熱処理することで、第 5 図に示すように、炭素ナノ繊維素 12 の軸方向の末端が二次元的にはループ状に、三次元的にはドーム状に炭素のネットワークを構成することになる。この結果、炭素ナノ繊維素 12 が一つの構成単位であることが明確になる。

なお、以下の説明において、製造したままの状態で末端がループ状になっていない炭素ナノ繊維素 12 を「As-prepared 状態」と記載し、2800℃等の高温で熱処理した炭素ナノ繊維素 12 を「2800℃熱処理状態」等と記載する。

第 6 図は、炭素ナノ繊維素 12 の高分解能透過型電子顕微鏡

(High-resolution transmission electron microscope: HRTEM) による撮影写真である。ここで、第 6 図 (a) は、後述する合成方法によって得られた炭素ナノ繊維素 12 の集合体の写真、第 6 図 (b) は、後述する 2800℃で熱処理して黒鉛化度合いを向上させた炭素ナノ繊維素 12 の集合体の写真である。なお、第 6 図中に 10 nm の大きさを示している。

第 7 図は、炭素ナノ繊維素 12 (2800℃熱処理状態) の電子顕微鏡による撮影写真である。ここで、第 7 図 (a) は高分解能透過型顕微鏡 (HRTEM) 写真、第 7 図 (b) は走査型トンネル電子顕微鏡 (Scanning tunneling microscope: STM) 写真である。写真中の矢印は共に 20 nm の大きさを示している。

第 6, 7 図においては、6～10 層の炭素ヘキサゴナル網面 11 の積層状態が共に表れており、これらにより炭素ナノ繊維素 12 が構成されていることが確認できる。よって、炭素ナノ繊維素 12 が一の構成単位から形成され、これらが集合して繊維状ナノ炭素 15 を構成していることが確認できる。なお、上記走査型トンネル電子顕微鏡 (STM) の写真が不鮮明であるのは、高い倍率であると共にその撮影原理により、現時点においてこれ以上鮮明なものを得ることができないからである。しかし、炭素ナノ繊維素 12 が一つの構成単位であることを確認することはできる。

第8図は、炭素ナノ繊維素12（2800℃熱処理状態）の他の走査型トンネル電子顕微鏡（STM）写真である。第8図において、右側は左側の拡大した写真である。図8の右側の写真より、軸端部でのループのネットワークの形状状態が確認される。

第9図は、第8図の右側に示した炭素ナノ繊維素12が集合して炭素ナノ繊維素群13を形成している様子を示す模式図である。

ここで、本実施の形態に係る炭素ヘキサゴナル網面（Hexagonal Carbon Layer：炭素六角網面）とは、現在の炭素材料の殆どを占めている黒色系の材料と同様のものであり、炭素原子の六角網面を構造の基本単位としている。これらの炭素材料の性質は、この炭素ヘキサゴナル網面の完全性、大きさ、積層の厚さ、その積層の規則性、さらにその網面の選択的配向の方式と度合いによって基本的に決まることが知られている（カーボン用語辞典、p. 226、炭素材料学会、カーボン用語辞典編集委員会編、（株）アグネ乗風社、東京、2000）。

本発明に係る炭素ナノ繊維素12は、炭素原子の六角網面の構造を基本単位とし、95%以上の炭素原子で成立している。また、この炭素ナノ繊維素12を2000℃以上の高い温度にて熱処理することによって99%以上の炭素原子で成立するものとなる。また、炭素ナノ繊維素12の炭素ヘキサゴナル網面11のナノ集合体の面間間隙（ d_{002} ）は0.500nm未満であり、純粋な黒鉛の面間間隙（ d_{002} ）の大きさ（0.3354nm）に近似している。よって、本発明に係る炭素ナノ繊維素12は高い黒鉛化度となっている。

このようなことは、下記の表1に示したように、上記炭素ナノ繊維素12だけの最密充填積層からなる繊維状ナノ炭素15において、柱状（Columnar）組織の繊維状ナノ炭素15が、700℃以下で製造されたもので、炭素ヘキサゴナル網面の面間距離（ d_{002} ）が0.500nm未満であることから論理的に推論できる。

〈表 1〉

繊維状ナノ炭素のXRD物性

構造	熱処理	d_{002} (Å)	L_{c002} (nm)	L_{a110} (nm)
Columnar	未処理	3. 3 6 3	3 0	2 0
同上	2000℃	3. 3 6 6	3 4	
同上	2800℃	3. 3 6 3	3 5	3 3
Feather	未処理	3. 4 3 2	4	3
同上	2000℃	3. 4 3 8	6	
同上	2800℃	3. 4 1 1	1 2	1 8
Tubular	未処理	3. 3 6 9	1 0	1 3
同上	2000℃	3. 3 8 7	1 4	1 6
同上	2800℃	3. 3 7 5	1 6	3 0
使用機種 : Rigaku Geigerflex /30mA, 40kV, Stepwise scan Calculation of XRD properties according to Gakushin Method				

本発明に係る繊維状ナノ炭素 1 5 は、上記炭素ナノ繊維素 1 2 を三次元的方向に最密充填して構成してなるものである。この積層状態の一例である炭素ナノ繊維素 1 2 の積層の模式図を第 3 図に示す。第 3 図に示している積層は、Columnar 積層構造であり、炭素ナノ繊維素 1 2 の中心軸を平行にして第 1 方向（紙面の上下方向）に複数積層して炭素ナノ繊維素群 1 3 を構成し、繊維状ナノ炭素 1 5 を形成してなるものである。

第 1 0 図は、2 8 0 0℃で熱処理したColumnar構造の繊維状ナノ炭素 1 5 の高分解透過型電子顕微鏡写真である。第 1 0 図に示すように、ループ形をなす先端の炭素ナノ繊維素 1 2 が最密充填されることにより炭素ナノ炭素繊維群 1 3 が構成されて、繊維状ナノ炭素 1 5 となることがわかる。なお、第 1 0 図（a）は、繊維状ナノ炭素 1 5 の 1 5 万倍の拡大図であり、第 1 0 図（b）は、繊維状ナノ炭素 1 5 の軸方向（第 1 0 図（a）、左右方向）と直交する方向の両端部（第 1 0 図（a）中の A 点及び B 点）の拡大図である。

第 1 0 図（b）から、熱処理によって三次元的にドーム形をなした先端の炭素ナノ繊維素 1 2 が三次元的方向に最密充填されて炭素ナノ炭素繊維群 1 3 が構成

されて、繊維状ナノ炭素 15 になることがよくわかる。また、炭素ナノ繊維素 12 の集合態様は様々であり、炭素ナノ繊維素 12 の軸と直交する方向又は同一方向又は交差する方向に積層又は集合して炭素ナノ炭素繊維群 13 が構成される。

炭素ナノ繊維素群 13 が三次元的に複数集合してなる繊維状ナノ炭素 15 の代表的な構造としては、例えば、柱状 (Columnar) 構造以外に、羽状 (Feather) 構造、チューブ状 (Tubular) 構造の三態様が挙げられる。これらの構造の相違は定かでないが、触媒と製造条件の相違から形態が変化するものと考えられる。

第 11 図は、炭素ナノ繊維素群 13 の上記三形態の模式図である。

第 1 の形態は、積層方向 (繊維軸方向) の軸 (Y) と直交する軸 (X) に対して、0 度より大きく 20 度未満の角度 (α) で配列してなるものであり、柱状 (Columnar) 形の繊維状ナノ炭素群 13 A という (第 11 図 (a) 参照)。

第 2 の形態は、積層方向 (繊維軸方向) の軸 (Y) と直交する軸 (X) に対して、20 度より大きく 80 度未満の角度 (β) で配列してなるものであり、羽状 (Feather) 形の繊維状ナノ炭素群 13 B という (第 11 図 (b) 参照)。

なお、第 11 図からわかるように、羽状 (Feather) 形の繊維状ナノ炭素群 13 B は、杉綾構造をなしているが、このように対向するのは、触媒との関係による。よって、対向しないような場合も考えられる。

第 3 の形態は、積層方向 (繊維軸方向) の軸 (Y) と直交する軸 (X) に対して、80 度以上 88 度までの角度 (γ) で配列してなるものであり、チューブ状 (Tubular) 形の繊維状ナノ炭素群 13 C という (第 11 図 (c) 参照)。

第 12 図は、柱状 (Columnar) 形の炭素ナノ繊維素群の一例の模式図である。

第 12 図 (a) は、柱状 (Columnar) 形の炭素ナノ繊維素 12 の軸方向と直交する方向に積層して炭素ナノ繊維素群 13 A が構成されることを示している。

第 12 図 (b), (c) は、炭素ナノ繊維素群 13 A を少なくとも一以上並設すると共に、炭素ナノ繊維素 12 の中心軸を平行にしている状態を示している。すなわち、第 12 図 (b) において、炭素ナノ繊維素群 13 A は、並設が二列状態の並列であり、第 12 図 (c) において、炭素ナノ繊維素群 13 A は、並設が

四列状態の並列である。また、第 12 図 (b), (c) に示すように、真横に炭素ナノ繊維素群 13A が並設された場合には、炭素ナノ繊維素 12 の中心軸の方向が同方向となる。

なお、第 12 図 (d) に示すように、炭素ナノ繊維素 12 の軸方向の長さが様々なものを積層して炭素ナノ繊維素群 13A を構成して、各炭素ナノ繊維素 12 の積層部分にナノ空隙 14 を形成することも可能である。

また、第 13 図に示すように、平面状態 (第 13 図 (a) 参照) で内部にナノ空隙 14 を有し、その四方を炭素ナノ繊維素 12 で囲むように矩形の筒状をなす炭素ナノ繊維素群 13 を形成することも可能である。また、第 14 図に示すように、炭素ナノ繊維素群 13 の繊維軸と直交する方向の断面形状は、六角形、八角形、四角形、円形と種々のものとなる。

そして、第 15 図は、繊維状ナノ炭素 15 の高分解能透過型顕微鏡 (HRTEM) 写真、第 16 図は、繊維状ナノ炭素 15 の走査型トンネル電子顕微鏡 (STM) 写真である。これらの写真から、柱状 (Columnar) 構造、羽状 (Feather) 構造、チューブ状 (Tubular) 構造の三態様の構造の繊維状ナノ炭素 15 の形状が略六角形又は略五角形であることが確認される。

Columnar 構造の炭素ナノ繊維素群 13A は、軸幅が 15 ~ 20 nm 程度であるので、4 列並設して構成される Columnar 構造の繊維状ナノ炭素 15 は、繊維幅が 60 ~ 80 nm になることがわかる。よって、繊維幅が 200 nm の Columnar 構造の繊維状ナノ炭素 15 は、少なくとも炭素ナノ繊維素群 13A が 10 列並設されていることになる。

このような繊維状ナノ炭素 15 は、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) に代表する純粋な転移金属の単独又は合金を触媒とし、400 ~ 1200 °C の温度範囲で一酸化炭素又はメタン (CH_4)、エチレン (C_2H_6)、プロパン (C_3H_8) 等の炭化水素を水素との混合ガス中 (水素分圧: 0 ~ 90 %) で一定時間触媒に接触することによって合成される。

Columnar 構造の繊維状ナノ炭素 15 の製造に関する好適な一製造例は次の通り

である。

先ず、硝酸鉄を利用し、沈澱法 (Best, R. J. Russell, W. W., J. Amer. Soc. 76, 838(1954)、Sinfelt, J. H., Carter, J. L., and Yates, D. J. C., J. Catal. 24, 283(1972)) により鉄触媒を調製する。

調製した 30 mg の鉄触媒を石英製のボート (長さ 10 mm、幅 2.5 mm、深さ 1.5 mm (外面値)) に載せ、内径 4.5 cm の石英管の中において、水素とヘリウムとの混合ガス (水素分圧: 20%) を 100 sccm で流しながら 500℃ で 0.5 ~ 10 時間還元する。その後、一酸化炭素と水素との混合ガス (水素分圧: 10 ~ 90%) を 100 ~ 200 sccm で流しながら 450 ~ 620℃ の温度で 0.25 ~ 3 時間反応させて、所定量 (2 ~ 1500 mg) の柱状 (Columnar) 構造の繊維状ナノ炭素 15 を製造する。

次に、上記炭素ナノ繊維素 12 を軸に対して一定角度を有するように三次元的方向に最密充填して炭素ナノ繊維素群 13 B を構成してなる羽状 (Feather 構造の繊維状ナノ炭素) の一例を第 17 図に示す。図 17 に示すように、炭素ナノ繊維素群 13 B は、炭素ナノ繊維素 12 が所定角度をもって対向してなる杉綾構造であり、例えば、第 17 図 (a) に示すように、間にナノ空隙 14 を有したり、第 17 図 (b) に示すように、互いに交差する構造をなしている。

羽状 (Feather) 構造の繊維状ナノ炭素 15 は、上述したように、積層方向 (繊維軸方向) の軸 (Y) と直交する軸 (X) に対して、20 度より大きく 80 度未満の角度 (β) で配列してなるものである (第 11 図 (b) 参照)。このような羽状 (Feather) 構造の炭素ナノ繊維素群 13 B の炭素ナノ繊維素 12 は、合成した段階において、軸幅が 2.5 ± 0.5 nm、軸長さが 4 ± 2 nm である。これは、柱状 (Columnar) 構造の繊維状ナノ炭素群 13 A よりも炭素ナノ繊維素 12 の角度が鋭角となるので、構成単位である炭素ナノ繊維素 12 の軸の長さ L がより短いものとなるからである。

また、炭素ナノ繊維素群 13 B の炭素ナノ繊維素 12 の炭素ヘキサゴナル網面 11 は、面間間隙 (d_{002}) が 0.500 nm 未満であり、純粋な黒鉛の面間

間隙 (d_{002}) の大きさ (0.3354 nm) に近似している。よって、炭素ナノ繊維素 12 は、黒鉛化度が高いものである。

このようなことは、第 18 図に示す羽状 (Feather) 構造の繊維状ナノ炭素 15 の高分解能透過型電子顕微鏡の写真から、炭素ナノ繊維素 12 だけの充填積層からなる繊維状ナノ炭素 15 において、炭素ナノ繊維素 12 の軸幅と炭素ヘキサゴナル網面 11 の構成数とそれからなるナノ集合体の二次元幅がほぼ一致することから推論できる。

羽状 (Feather) 構造の繊維状ナノ炭素 15 の製造に関する具体的な製造例は次の通りである。

羽状 (Feather) 構造の繊維状ナノ炭素群 13B の製造は、Columnar 構造の繊維状ナノ炭素 15 の製造において、硝酸鉄の代わりに硝酸ニッケル又は硝酸ニッケルと硝酸鉄の混合物を利用し、同様の沈澱法でニッケル又はニッケルと鉄の合金触媒 (ニッケル含有比: $70 \sim 90\%$ (重量比)) を調製する。

次に、上記の実験と同様の方法及び装置により、上記触媒に対して水素とヘリウムとの混合ガス (水素分圧: 20%) を 100 sccm で流しながら 500°C で $0.5 \sim 10$ 時間還元する。その後、エチレンと水素との混合ガス (水素分圧: $10 \sim 90\%$) を $100 \sim 200 \text{ sccm}$ で流しながら $450 \sim 620^\circ\text{C}$ の温度で $0.25 \sim 3$ 時間反応させることにより、所定量 ($2 \sim 5400 \text{ mg}$) の杉綾構造の繊維状ナノ炭素 15 を製造する。

次に、軸方向に所定数の節を有するように炭素ナノ繊維素 12 を軸方向両端で接合して炭素ナノ繊維素群 13C を構成したチューブラ構造の繊維状ナノ炭素 15 の一例を第 19 図に示す。第 19 図に示すように、チューブラ構造の炭素ナノ繊維素群 13C は、炭素ナノ繊維素 12 が軸方向両端部において接合してなるものである。

チューブラ構造の繊維状ナノ炭素群 13C は、上述したように、積層方向 (繊維軸方向) の軸 (Y) と直交する軸 (X) に対して、 80 度以上 88 度までの角度 (γ) で配列してなるものである (図 11 (c) 参照)。このチューブラ構造

を構成する炭素ナノ繊維素 1 2 は、合成した段階において、軸幅が 2.5 ± 0.5 nm、軸長さが 13 ± 10 nm である。

第 19 図 (a) は、炭素ナノ繊維素 1 2 の軸端部が直線的 (同列) に接合してチューブラ構造の繊維状ナノ炭素群 1 3 C を構成したものであり、第 19 図 (b) は、対をなす炭素ナノ繊維素 1 2 の軸端部が単一の炭素ナノ繊維素 1 2 の軸端部を挟み込むようにして接合してチューブラ構造の繊維状ナノ炭素群 1 3 C を構成したものであり、第 19 図 (c) は、炭素ナノ繊維素 1 2 の軸端部が重なり合うようにして接合してチューブラ構造の繊維状ナノ炭素群 1 3 C を構成したものである。接合形式はこれらに限定されるものではないが、軸の両端部で接合するので、節を有して炭素ナノ繊維素群 1 3 C を形成することになる。

また、炭素ナノ繊維素群 1 3 C の炭素ナノ繊維素 1 2 の炭素ヘキサゴナル網面 1 1 は、面間間隙 (d_{002}) が 0.3400 nm 未満であり、純粋な黒鉛の面間間隙 (d_{002}) の大きさ (0.3354 nm) に近似している。よって、炭素ナノ繊維素 1 2 は、黒鉛化度の高いものである。

このようなことは、表 1 に示したように、この炭素ナノ繊維素 1 2 だけの最密充填積層からなる繊維状ナノ炭素 1 5 において、チューブラ組織の繊維状ナノ炭素 1 5 が、As-prepared 段階 (700°C 以下の熱処理) で、炭素ヘキサゴナル網面 1 1 からなるナノ集合体の面間距離 (d_{002}) が 0.3400 nm 未満であることから論理的に推論できる。

チューブラ構造の繊維状ナノ炭素 1 5 の製造に関する具体的な実施例は次の通りである。

先ず、硝酸鉄、又は、硝酸ニッケルと硝酸鉄との混合物を利用し、上記の実験と同様の沈澱法で鉄又はニッケルと鉄との合金 (ニッケル含有比 (重量比) : $30 \sim 70\%$) の触媒を調製する。上記の実験と同様の方法及び装置により、調製した触媒に対して、水素とヘリウムとの混合ガス (水素分圧 : 20%) を 100 s c c m で流しながら 500°C で $0.5 \sim 10$ 時間還元する。その後、一酸化炭素と水素との混合ガス (水素分圧 : $10 \sim 90\%$) を $100 \sim 200$ s c c m で

流しながら 620～655℃の温度範囲で 0.25～3 時間反応させて、所定量（2～1500 mg）のチューブラ構造の繊維状ナノ炭素 15 を製造する。

次に、Columnar 構造の炭素ナノ繊維素群 13 A からなる繊維状ナノ炭素 15 を真空又は不活性ガスの雰囲気下で 1600℃以上の温度で熱処理した場合について説明する。

本発明に係る炭素ナノ繊維素群 13 からなる繊維状ナノ炭素 15 は、前記表 1 に示したように、Columnar 構造及びチューブラ構造において、製造したままの状態でも黒鉛化度が高く、人造黒鉛系の高機能性材料として十分な特性を備えているが、2000℃以上の黒鉛化処理をすると、杉綾構造を含めて全ての構造において、高い黒鉛化度となる。

熱処理条件としては、1600℃以上の温度とし、好適には 2000℃以上、さらに好適には 2800℃以上で熱処理することが好ましい。熱処理温度が 1600℃未満であると、黒鉛化の度合いが低いものになってしまうからである。

熱処理により、繊維状ナノ炭素 15 の表面部の炭素ヘキサゴナル網面 11 の炭素ナノ繊維素 12 の末端が二次元的にはループ状に、三次元的には断面が円形又は六角形のドーム状に接合されて、一つの単位を構成することになる。

第 20 図は、炭素ナノ繊維素 12 の熱処理の模式図である。第 20 図に示すように、8 層の炭素ヘキサゴナル網面 11 からなる炭素ナノ繊維素 12 が一つの単位をなし、この炭素ナノ繊維素 12 の一つの単位に高温（1600℃以上）の熱処理をすることにより、炭素ヘキサゴナル網面 11 からなる炭素ナノ繊維素 12 の端面が接合されてドーム状の黒鉛化処理された炭素ナノ繊維素群 13 が形成される。この黒鉛化処理された炭素ナノ繊維素群 13 が複数積層し、繊維状ナノ炭素 15 が形成される。

なお、黒鉛化処理前後の Columnar 構造の繊維状ナノ炭素 15 の高分解能透過型電子顕微鏡（HRTEM）の写真を示した前述の第 10 図から、高温処理以前の炭素ヘキサゴナル網面 11 の端面（Edge 面）は、高温処理により、二次元的にはループ状に接合されていることが確認できる。

第21図は、Columnar構造の繊維状ナノ炭素15を構成する炭素ナノ繊維素群13Aを2800℃高温処理した後に、高分解能透過型電子顕微鏡の透過電子ビームの角度を変化させて（-30度、0度、+30度）撮影した写真である。

第23～25図は、第22図（倍率15万倍）に示す繊維状ナノ炭素15の高分解能透過型電子顕微鏡の透過電子ビームの角度を変化させて（-30度（第23図）、0度（第24図）、+30度（第25図））撮影した写真（倍率60万倍）である。また、第26～28図は、第23～25図の拡大写真（倍率320万倍）であり、第26図は-30度、第27図は0度、第28図は+30度を各々示す。

これらの図面より、先ず角度を変えると、先端部のループ状末端の位置が変わって見えることが確認された。この結果、炭素ヘキサゴナル網面11からなる炭素ナノ繊維素12の末端が接合されることで二次元的にはループ状端面を形成していることが確認でき、6～8枚の積層構造が集合単位を形成して、その一つの単位から炭素ナノ繊維素12が構成されていることが判明した。

第29図は、高温熱処理前後の三種類の繊維状ナノ炭素15の高分解能走査型トンネル電子顕微鏡（STM）写真である。炭素ヘキサゴナル網面11からなる（10）面（100、110面）は、理論的に走査トンネル型電子顕微鏡で観察できないので、端面を高倍率で観察できない。しかしながら、三種類の熱処理以前の繊維状ナノ炭素15のすべての写真から炭素ナノ繊維素12が観察され、さらに、その三次元的最密積層により繊維状ナノ炭素15になることが確認できる。

第30図（a）～（c）は、Columnar構造の繊維状ナノ炭素15を構成する製造（鉄触媒を用いて600℃で製造）した状態の炭素ナノ繊維素群13A、及び2000℃、2800℃で各々高温処理した後の構造の高分解能透過型電子顕微鏡の写真である。

また、第31図は、Columnar構造の炭素ナノ繊維群13Aからなる繊維状ナノ炭素15の熱処理前後のラマン散乱スペクトルである。最近の研究により、炭素

のラマン散乱スペクトルにおける 1350 cm^{-1} のピークは、無定形炭素の定量だけでなく、炭素へキサゴナル網面 11 の端面 (Edge面; 10面) の定量も敏感に表すことが明らかになっている。

前記の表 1 に示したように、柱状 (Columnar) 構造の繊維状ナノ炭素 15 は、黒鉛化前後を比べてそれほど大きな差が見られない。しかし、第 31 図の透過電子顕微鏡写真と第 32 図のラマンスペクトルからわかるように、 2000°C 以上の熱処理により 1350 cm^{-1} 近傍のピークが著しく小さくなっていることが確認できる。

これは、 2000°C 以上の熱処理により、Columnar 構造の繊維状ナノ炭素 15 を構成している炭素ナノ繊維素群 13A の炭素へキサゴナル網面 11 の Edge面 (10面) が末端の接合によって全て三次元的にドーム状の基底面 (002面) になったことを明確に表している。また、この結果から、熱処理以前の Columnar 構造の繊維状ナノ炭素 15 は、HOPG 以外の通常の高黒鉛化度炭素において殆ど存在しない炭素へキサゴナル網面 11 の Edge面 (10面) を多量に含んでいることが確認できた。

このように、本発明に係る炭素ナノ繊維素 12 による繊維状ナノ炭素 15 は、Columnar 構造及びチューブラ構造において、高黒鉛化度を有するので、高伝導性 (熱、電気) のフィーラとして好適であり、高黒鉛化度を生かした応用としてリチウム二次電池の電極材、電磁波遮蔽材または、燃料電池用、有機反应用触媒担体としても応用が期待され、また、Feather 構造において、高表面積を有するので、スーパーキャパシタの電極材、メタン、水素の吸蔵材、 SO_x 等の脱硫、 NO_x 等の脱硝材として期待できる。

〈繊維状ナノ炭素の製造方法及びその装置〉

第 32 図は、繊維状ナノ炭素の製造装置の第一の実施の形態の概略図である。

第 32 図に示すように、本実施の形態に係る繊維状ナノ炭素の製造装置 100 は、炭素原料 106 を触媒を用いて高温の流動層中で反応させ、繊維状ナノ炭素 15 を製造する装置であって、触媒が担持された担体をバインダーを介して結合

してなる触媒兼用流動材 101 を充填して流動層を形成すると共に、内部を加熱する加熱手段 102 を備えた流動層反応器 103 と、上記流動層反応器 103 内に還元ガス (H_2 又は H_2 を含む不活性ガス、又は CO 等) 104 を供給する第 1 のガス供給手段 105 と、触媒兼用流動材 101 と接触させて繊維状ナノ炭素 15 を生成するための炭素原料 106 をガス状態で上記流動層反応器 103 内に供給する炭素原料供給手段 107 と、炭素を含有しない不活性ガス 108 を上記流動層反応器 103 内に供給する第 2 のガス供給手段 109 と、上記流動層反応器 103 からガス G 及び得られた繊維状ナノ炭素 15 を含む飛散粒子 110 を排出する排出ライン 111 とを具備するものである。

上記流動層反応器 103 は、流動層を形成する流動層部 103A と、該流動層部 103A の上部に連通状態としたフリーボード部 103B とから形成されている。なお、流動床の反応形式は、気泡型流動層型と噴流型流動層型とがあるが、本発明は、いずれの形式を用いてもよい。また、フリーボード部 103B は、流動層部 103A よりもその流路断面積の大きいものが好ましい。

本実施の形態では、上記ガス排出ライン 111 に飛散粒子 110 を回収する粒子回収手段 112 を介装している。この回収手段 112 としては、例えばサイクロンやフィルタ等の粒子を捕集又は回収する手段を挙げることができる。上記サイクロンは、ガス G に含まれる飛散粒子 110 を遠心力により分離するものであり、分離した繊維状ナノ炭素 15 を含む飛散粒子 110 をサイクロン底部等より回収することができる。

本実施の形態では、流動層を形成する流動材として、一般の珪砂、アルミナ等の流動材を用いるものではなく、触媒兼用流動材 101 を用いている。そして、本実施の形態では、上記触媒兼用流動材 101 が流動層を形成し、炭素原料 106 を供給して繊維状ナノ炭素 15 を製造した後において、後述するように上記流動材 101 を微粉化等して流動材としての機能を消失させ、触媒に成長した繊維状ナノ炭素 15 を容易に回収できるようにしている。

この結果、繊維状ナノ炭素 15 を製造する場合には、流動層反応器 103 内に

触媒兼用流動材 101（触媒）が均一に存在するようになり、炭素原料 106 との接触効率が良好となり、均一な反応を行うことができると共に、触媒に成長した繊維状ナノ炭素 15 の回収にあたっては、触媒兼用流動材 101 をばらばらに細分化して構成単位又はその集合体の単位とすることにより、各触媒に成長した繊維状ナノ炭素 15 の分離効率を向上させることができ、均一な性状の繊維状ナノ炭素 15 を容易に得ることができる。

第 33 図は、触媒兼用流動材 101 の製造及び当該流動材 101 を利用して炭素原料 106 から繊維状ナノ炭素 15 を製造する過程についての模式図である。

本発明に係る繊維状ナノ炭素 15 の製造方法は、金属触媒 121 を担持した担体 122 をバインダー 123 を介して結合してなる触媒兼用流動材 101 を流動材として用い、（１）還元ガス 104 を供給する第 1 のガス供給工程と、（２）炭素原料 106 をガス状態で供給し、上記触媒兼用流動材 101 の触媒 121 の存在下で炭素ナノ繊維素 15 を製造する炭素原料供給工程と、（３）炭素を含有しない不活性ガス 108 を供給し、上記触媒兼用流動材 101 の流動機能を消失させる第 2 のガス供給工程とを具備するものである。

先ず、本発明に係る触媒兼用流動材 101 は、第 33 図（a）、（b）に示すように、触媒 121 を担持した担体 122 をバインダー 123 により結合してなるものである。なお、第 33 図（c）～（e）においては、触媒兼用流動材 101 を輪郭のみで示す。

触媒兼用流動材 101 は、上記触媒 121 を担体 122 に担持する際に、触媒 121 がより微小状態で担体 122 に担持されることで、繊維状ナノ炭素 15 の繊維径をより微細とすることができるので、例えば、触媒金属の硝酸塩の濃度、添加する界面活性剤の種類、乾燥条件等の諸条件を制御することで、微細な触媒 121 を担体 122 に担持することができる。

また、後述する還元ガス 104 を用いた触媒 121 の微細化工程においては、初期の粒径が小さいほど微細化度が進行するので、この担体 122 に担持する際の触媒 121 の微細化は重要となる。

例えば、初期の担持した触媒 1 2 1 の粒径が 1 0 0 0 n m の場合には微細化が 1 0 n m であり、初期の担持した触媒 1 2 1 の粒径が 1 0 0 n m の場合には微細化が 1 n m とすることができる。

次に、第 3 3 図 (c) に示すように、得られた触媒兼用流動材 1 0 1 を流動層反応器 1 0 3 内に充填し、第 1 のガス供給手段 1 0 5 より還元ガス 1 0 4 としての H_2 又は H_2 を含む不活性ガスを供給する。この H_2 等の還元ガス 1 0 4 の供給により、担体 1 2 2 に担持された触媒 1 2 1 を硝酸塩の形態から金属とし、触媒 1 2 1 としての機能を発揮させることになる。

そして、第 3 3 図 (d) に示すように、炭素原料 1 0 6 をガス状態で供給し、触媒 1 2 1 に繊維状ナノ炭素 1 5 を成長させる。この際、所定の流動条件となるように、不活性ガス 1 0 8 を流動層反応器 1 0 3 内に別途導入している。

上記炭素原料 1 0 6 としては、炭素を含む化合物であればいずれのものでもよく、例えば、メタン、エタン、プロパン、ヘキサン等のアルカン、エチレン、プロピレン、アセチレン等の不飽和有機化合物、ベンゼン、トルエン等の芳香族化合物又は石油や石炭（石炭転換ガスを含む）等を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

前記繊維状ナノ炭素 1 5 は、触媒兼用流動材 1 0 1 の触媒 1 2 1 を起点に生成進行する。このため、より細い繊維状ナノ炭素 1 5 を得るには、第 1 のガス供給工程、炭素供給工程、繊維状ナノ炭素生成工程のうちの少なくとも 1 つの工程において、雰囲気中の水素 (H_2)、一酸化炭素 (CO) 等の還元ガス 1 0 4 の還元作用により、担体 1 2 2 上に担持されている触媒 1 2 1 をメタル化させる際に当該触媒 1 2 1 を微細化するようにすればよい。

例えば、初期の触媒 1 2 1 の粒径が例えば 1 0 0 n m 程度であるとした場合には、微細化により 1 n m 程度まで割って微細化を図ることができる。よって、上記各工程（第 1 のガス供給工程、炭素供給工程、繊維状ナノ炭素生成工程）において、還元ガス 1 0 4 や温度等の各種条件を調整することにより、得られる繊維状ナノ炭素 1 5 の繊維径や繊維構造を制御することができる。

その後、反応が終了したら、第33図(e)に示すように、炭素を含有しない不活性ガス108を供給すると共に、加熱手段102により流動層反応器103内を反応温度よりも高温とすることで、触媒兼用流動材101を形成しているバインダー123を熱分解等により分解して、当該流動材101の粒径を小さくして微細化することにより、流動材としての機能を消失させる。

流動機能が消失したものは、担体122の凝集体又はこれらの結合体となり、微細化され、飛散粒子110として流動層反応器103のフリーボード部103Bを介して排出ライン111からガスGと共に外部へ排出され、粒子回収手段112により回収される(第32図参照)。その後、回収された飛散粒子110から繊維状ナノ炭素15を分離することで製品としての繊維状ナノ炭素15を得ることができる。なお、流動層反応器103内においても、触媒121に生成した繊維状ナノ炭素15が分離されている。

繊維状ナノ炭素15は、例えば、成長した根幹部分の触媒121又は担体122を消失させることにより、当該触媒121又は担体122から分離することができる。この分離の一例を第34図に示す。

第34図に示すように、繊維状ナノ炭素15の根幹部分の担体122等を H_2 でガス化する方法や、水蒸気(H_2O)や CO_2 をガス化剤として供給する方法や、ガス化促進のために温度を制御することにより、繊維状ナノ炭素15の根幹部分の担体122等を消失させる。これにより、触媒121から成長した繊維状ナノ炭素15を、担体122又は担体122に残る未利用の触媒121から分離することができる。このような分離は、流動層反応器103から回収した後や、流動層反応器103内での製造の際の、少なくとも一方のときに行うことができる。

上記触媒兼用流動材101は、流動層反応器103内において良好な流動機能を発揮させるように、平均粒径が $0.2 \sim 20\text{ mm}$ となっている。これは、触媒兼用流動材101の平均粒径を上記範囲とすることにより、流動層反応器103内で激しく攪拌させることができ、この結果、均一な反応場を形成させることが

できるからである。

上記触媒兼用流動材 101 は、従来公知の造粒方法（例えば、回転パン型造粒方法、回転ドラム型造粒方法、流動層型造粒方法等の自足造粒方法や、圧縮型造粒方法、押出し型造粒方法等の強製造粒方法等）により製造することができる。

また、流動層反応器 103 内の流速は、触媒兼用流動材 101 の粒径が 0.2 mm である場合には、0.02～0.2 m/s であると好ましい。これは、第 35、36 図に示すように、流速が 0.02 m/s 未満であると、触媒兼用流動材 101 の流動化が起こらず流動層として機能せず、流速が 0.2 m/s を超えると、当該流動材 101 が流動層反応器 103 外へ飛散し、反応時間を制御することができず、好ましくないからである。

なお、流動層の空塔速度は、使用する原料や添加物など諸条件に応じて、使用する流動媒体の流動化開始速度（U_{mf}）を基準にした 2～8 倍の範囲内から、それぞれ異なる最適値を選択して設定すればよい。すなわち、空塔速度は、流動化開始速度の 2～8 倍大きなガス流速に設定される。この空塔速度は、主として不活性ガス供給手段から供給されるガス量などを制御することにより、選択した最適値が一定に維持される。

また、流動層反応器 103 内においては、触媒兼用流動材 101 の触媒 121 と炭素原料 106 との接触反応温度が 300～1300℃であると好ましく、圧力が 0.1～25 気圧であると好ましい。これは、上記温度及び上記圧力が上記範囲外であると、良好な繊維状ナノ炭素 15 を製造することができないからである。

また、反応においては、水素分圧 0～90% の還元ガス 104 中、上記炭素原料 106 を触媒兼用流動材 101 の触媒 121 に一定時間接触させることで、繊維状ナノ炭素 15 を得るようにしている。この反応において、H₂ を供給するのは、触媒兼用流動材 101 の触媒 121 に成長する繊維状ナノ炭素 15 の成長をより促進させるためである。なお、上記 H₂ 源としては、供給する炭素原料 106 中の水素を利用することも可能である。

また、第1の還元ガス供給工程、炭素原料供給工程、第2のガス供給工程の各工程においては、温度、圧力、時間、ガス雰囲気等の諸条件をそれぞれ独立して制御するようにしてもよい。具体的には、例えば、第1の還元ガス供給工程で触媒121の還元微細化を行う際には、炭素原料供給工程での繊維状ナノ炭素15の製造条件よりも温度を低くするようにしてもよい。

上記触媒兼用流動材101は、第33図(a)に示したように、担体122の表面に触媒121を担持してなるもの又はその凝集体から構成されている。この担体122は、粒径が40nm程度であるが、特に限定されるものではない。そして、上記凝集体は、これら担体122が数個自己凝集して100~200nm程度の平均粒径となったものをいう。

上記担体122の材質としては、例えば、カーボンブラック(CB)、アルミナ(Al_2O_3)、シリカ(Si)、ケイ砂(SiO_2)、アルミノシリケート等を挙げることができるが、触媒121を担持させる機能を有するものであればこれらに限定されるものではない。

上記担体122は、平均粒径が200 μm 以下であると好ましい。この担体122の表面に触媒121を担持してなるもの又はその凝集体をバインダー123によって結合体を形成させることにより、平均粒径0.2~20mmの触媒兼用流動材101としている。

上記触媒121としては、例えば、Fe、Ni、Co、Cu、Mo又はこれらの少なくとも2種以上の混合物等を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。例えば、触媒121にFeを使用し、担体122にカーボンブラックを使用する場合には、例えば、硝酸鉄又は酢酸鉄等の水溶液にカーボンブラックを投入して、カーボンブラックの表面にFeを担持させるようにすればよい。この結果、第33図(a)の拡大図に示しているように、担体122の表面122a及び細孔122b内に触媒121が担持されるようになる。

上記バインダー123としては、例えば、高分子系接着剤、無機系接着剤、その他の結合作用を有する材料等を挙げることができる。

上記高分子系接着剤としては、例えば、フェノール系樹脂（最高使用温度：～360℃）、尿素系樹脂（最高使用温度：～288℃）、エポキシ系樹脂（最高使用温度：～288℃）、ポリイミド系樹脂（最高使用温度：～349℃）等のような熱硬化性高分子材料からなる結合材を用いると好ましい。これは、後述するように、流動層反応器103内において、高温（300℃以上）で炭素原料106を供給して繊維状ナノ炭素15を製造するため、当該高温状態における再流動化（熔融）を抑制することができるからである。

上記無機系接着剤としては、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 等を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

その他の結合作用を有する結合材料としては、例えば、タール類、重油等を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明では、後述する実施例に示すように、480℃程度で繊維状ナノ炭素15を製造し、その後、炭素を含有しない不活性ガス108を供給し、加熱手段102により約800℃程度まで一気に加熱して上記バインダー123を熱分解させ、担体122の単位まで触媒兼用流動材101を細分化するようにしている。

なお、480℃の条件においても、熱分解が多少進行すると考えられるが、酸素のない条件では実際には熱分解と共にコーキングして、炭素焼結が進行することも考えられる。その場合には、上述したように、800℃以上で H_2 によるガス化又は繊維状ナノ炭素15が燃焼しない環境での燃焼処理を行うようにすればよい。

なお、上記タール類は、800℃以上の温度において、 H_2 、 CO 等によりガス化除去することができる。

第37図は、繊維状ナノ炭素の製造装置の第2の実施の形態の概略図である。第37図に示すように、本実施の形態にかかる繊維状ナノ炭素の製造装置200は、図1に示す装置において、流動材101が連続して流動可能となるように流動層反応器103の流動層部103A内を三分割して第1～3流動室203A-1、203A-2、203A-3を形成し、第1流動室203A-1には、還元

ガス１０４を供給する第１のガス供給手段１０５を設け、第２流動室２０３Ａ－２には炭素原料１０６を供給する炭素原料供給手段１０７を設け、第３流動室２０３Ａ－３には、炭素を含有しない不活性ガス１０８を供給する第２のガス供給手段１０９を設けたものである。

なお、第１の実施の形態と同部材については同一符号を付してその説明を省略する。

本実施の形態においては、流動層反応器１０３内に、鉛直軸方向に垂下及び垂設してなる複数の仕切板２０２を交互に設けることで、流動層を形成しつつ内部を分割し、図中、左側から順に、第１部屋２０３Ａ－１１と第２部屋２０３Ａ－１２と第３部屋２０３Ａ－１３とで第１流動室２０１Ａ－１とし、第４部屋２０３Ａ－２４と第５部屋２０３Ａ－２５と第６部屋２０３Ａ－２６と第７部屋２０３Ａ－２７とで第２流動室２０３Ａ－２とし、第８部屋２０３Ａ－３８と第９部屋２０３Ａ－３９とで第３流動室２０３Ａ－３としているが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、フリーボード部１０３Ｂは共通である。

本実施の形態においては、第１流動室２０３Ａ－１に触媒兼用流動材１０１を供給する流動材供給手段２０４が設けられており、触媒兼用流動材１０１を順次供給するようにしている。これにより、連続して製造することができる。

例えば、流動層反応器１０３内の全体で、９時間反応させる場合には、第１流動室２０３Ａ－１において７時間の滞留、第２流動室２０３Ａ－２において１時間の滞留、第３流動室２０３Ａ－３において１時間の滞留ができるように、仕切板２０２の位置や各室内の容量を調整することで、触媒兼用流動材１０１を各室内に任意の時間で滞留できるようにしている。

そして、第１流動室２０３Ａ－１においては、還元ガス１０６を供給することで、触媒兼用流動材１０１の触媒機能を発揮させ、第２流動室２０３Ａ－２においては、炭素原料ガス１０６を供給することで、触媒機能を発揮した触媒兼用流動材１０１と接触させて、効率のよい繊維状ナノ炭素１５を製造し、第３流動室２０３Ａ－３においては、炭素を含有しない不活性ガス１０８を供給すると共に

反応温度よりも高温とすることで、触媒兼用流動材 101 の触媒機能を消失させてバラバラに微細化し、粒径 40～100 nm の飛散粒子 110 としてガス G と共に飛散させて回収するようにしている。なお、飛散しない触媒兼用流動材 101 は別途回収手段により回収している。

また、本実施の形態の他の例として、第 1 流動室と第 2 流動室とから流動層部を構成した流動層反応器と、前記第 3 流動室から流動層部を構成した流動層反応器とを備えるようにすることも可能である。

第 38 図は、繊維状ナノ炭素の製造装置の第 3 の実施の形態の概略図である。第 38 図に示すように、本実施の形態では、流動層反応器 103 を各独立の機能を有するものとして、連続して製造することを可能としている。

第 38 図に示すように、本実施の形態に係る繊維状ナノ炭素の製造装置 300 は、炭素原料 106 を触媒を用いて高温の流動層中で反応させ、繊維状ナノ炭素 15 を製造する装置であって、触媒兼用流動材 101 を内部に充填すると共に、内部を加熱する加熱手段 102 を設けると共に、還元ガス (H_2 又は CO) 104 を供給する第 1 のガス供給手段 105 を有する第 1 の流動層反応器 301 と、第 1 の流動層反応器 301 から触媒兼用流動材 101 を移送する移送手段 302 を有すると共に、触媒兼用流動材 101 と接触させて繊維状ナノ炭素 15 を生成するための炭素原料 106 をガス状態で内部に供給する炭素原料供給手段 107 を有する第 2 の流動層反応器 303 と、第 2 の流動層反応器 303 から反応生成物と流動材とを移送する移送手段 304 を有すると共に、炭素を含有しない不活性ガス 108 を内部に供給する第 2 のガス供給手段 109 を有する第 3 の流動層反応器 305 と、上記第 3 の流動層反応器 305 からガス G 及び飛散粒子 110 を排出する排出ライン 111 とを具備するものである。

上記第 1 の流動層反応器 301、第 2 の流動層反応器 303、第 3 の流動層反応器 305 は、第 1 の実施の形態と同様に、流動層部 301A、303A、305A とフリーボード部 301B、303B、305B とをそれぞれ備えて構成されている。

そして、第1の流動層反応器301においては、還元ガス106を供給することで、触媒兼用流動材101の触媒機能を発揮させる。次いで、気流搬送等の移送手段302により第2の流動層反応器303へ供給する。そして、第2の流動層反応器303においては、炭素原料ガス106を供給することで、触媒機能を発揮した触媒兼用流動材101と接触させて効率のよい繊維状ナノ炭素15を製造する。続いて、気流搬送等の移送手段304により第3の流動層反応器305へ供給する。そして、第3流動層反応器305においては、炭素を含有しない不活性ガス108を供給すると共に反応温度よりも高温とすることで、触媒兼用流動材101の触媒機能を消失させてバラバラに微細化し、粒径40～100nmの飛散粒子110としてガスGと共に飛散させて回収するようにしている。これにより、連続して繊維状ナノ炭素15を製造することができる。また、飛散しない前記流動材101は、回収手段により別途回収している。

なお、上記移送手段302, 304としては、上述した気流搬送等の手段の他に、フィーダを用いた切り出し搬送等による手段が挙げられるが、前記流動材101等を移送することができるものであればこれに限定されるものではない。

また、各反応器301, 303, 305内での前記流動材101の滞留時間に応じて、当該反応器301, 303, 305内の容積を変更するようにしてもよい。例えば、平均滞留時間を第1の流動層反応器301で7時間とし、第2の流動層反応器303及び第3の流動層反応器305で各々1時間とする場合には、第1の流動層反応器301の容積を第2及び第3の流動層反応器303, 305の容積の7倍とすることで、反応条件を調整することができる。

また、第1～3の流動層反応器301, 303, 305を全て同じ容積とし、第1の流動層反応器301を7つとして直列に接続するようにすることも可能である。

また、必要に応じて第1の流動層反応器301を複数備えるようにして、処理量を調整することも可能である。同様に、第2の流動層反応器303を複数備えるようにして、処理量を調整することも可能である。同様に、第3の流動層反応

器 305 を複数備えるようにして、処理量を調整することも可能である。

第 39 図は、繊維状ナノ炭素の製造装置の第 4 の実施の形態の概略図である。第 39 図に示すように、本実施の形態では、第 3 の実施の形態において、第 2 の流動層反応器 303 を 2 基設け、反応条件を異なるものとして製造することを可能としている。

第 39 図に示すように、本実施の形態に係る繊維状ナノ炭素の製造装置 400 は、炭素原料 106 を触媒を用いて高温の流動層中で反応させ、繊維状ナノ炭素 15 を製造する装置であって、上記触媒兼用流動材 101 を内部に充填すると共に、内部を加熱する加熱手段 102 を設けると共に、還元ガス (H_2 又は CO) 104 を内部に供給する第 1 のガス供給手段 105 を有する第 1 の流動層反応器 301 と、第 1 の流動層反応器 301 から触媒兼用流動材 101 を移送する移送手段 402-1 を有すると共に、触媒兼用流動材 101 と接触させて繊維状ナノ炭素 15 を生成するための炭素原料 106 をガス状態で内部に供給する炭素原料供給手段 107 を有する第 1 段目の第 2 の流動層反応器 403-1 と、第 1 段目の第 2 の流動層反応器 403-1 から触媒兼用流動材 101 を移送する移送手段 402-2 を有すると共に、触媒兼用流動材 101 と接触させて繊維状ナノ炭素 15 を生成するための炭素原料 106 をガス状態で内部に供給する炭素原料供給手段 107 を有する第 2 段目の第 2 の流動層反応器 403-2 と、第 2 段目の第 2 の流動層反応器 403-2 から反応生成物と流動材とを移送する移送手段 304 を有すると共に、炭素を含有しない不活性ガス 108 を内部に供給する第 2 のガス供給手段 109 を有する第 3 の流動層反応器 305 と、上記第 3 の流動層反応器 305 からガス G 及び飛散粒子 110 を排出する排出ライン 111 とを具備するものである。

そして、例えば、第 1 段目の第 2 の流動層反応器 403-1 の加熱手段 102 の温度条件よりも第 2 段目の第 2 の流動層反応器 403-2 の加熱手段 102 の温度条件を変える（例えば温度を $100^{\circ}C$ 高めとする等）ことで、例えば、第 1 段目の第 2 の流動層反応器 403-1 内で反応温度 $480^{\circ}C$ として、触媒兼用流

動材 101 の触媒 121 上に羽状 (Feather) 構造の炭素ナノ繊維素群 13B を成長させた後 (第 40 図参照)、第 2 段目の第 2 の流動層反応器 403-2 内で反応温度を 630℃ とすることにより、該羽状 (Feather) 構造の炭素ナノ繊維素群 13B の下にチューブ状 (Tubular) 構造の炭素ナノ繊維素群 13A を成長させた複合体を製造することができる (第 41 図参照)。

第 42 図は、繊維状ナノ炭素の製造装置の第 5 の実施の形態の概略図である。第 42 図に示すように、本実施の形態に係る繊維状ナノ炭素の製造装置 500 では、流動層反応器 103 の流動層部 103A が、高速側流動層部 503A-1 と低速側流動層部 503A-2 とから構成され、繊維状ナノ炭素 15 を製造した後の第 2 のガス供給工程において、高速側流動層部 503A-1 内で触媒兼用流動材 101 を激しく攪拌して、当該流動材 101 の摩耗による微細化やバインダー 123 の結合力の低下による微細化の促進を図るようにしている。

具体的には、例えば、触媒兼用流動材 101 の粒径を 0.5mm とした場合、流動層部 103A の上部の低速側流動層部 503A-2 では、飛散の防止のために流速を 0.1m/s 程度に制御するが、流動層部 103A の下部の高速側流動層部 503A-1 では、流速を 0.2~1.0m/s 程度に設定し、触媒兼用流動材 101 を激しく攪拌し、当該流動材 101 の摩耗による微細化を図るのである。

なお、第 43 図に示すように、高速側流動層部 503A-1 内に衝突部材 501 を配設し、該衝突部材 501 に触媒兼用流動材 101 を積極的に衝突させ、微細化を更に促進することも可能である。

第 44 図は、繊維状ナノ炭素の製造装置の第 6 の実施の形態の概略図である。第 44 図に示すように、本実施の形態に係る繊維状ナノ炭素の製造装置 600 では、流動層反応器 103 に側壁から高速ガス 601 を吹込む高速ガス吹込手段 602 を設け、繊維状ナノ炭素 15 を製造した後の第 2 のガス供給工程において、吹き込まれた高速ガス 601 により触媒兼用流動材 101 を激しく攪拌して、当該流動材 101 の摩耗による微細化やバインダー 123 の結合力の低下による微

細化の促進を図るようにしている。

具体的には、例えば、 N_2 ガスや不活性ガス等を高速ガス 601 として 10 m/s の流速で高速ガス吹込手段 602 から吹き込むことで、触媒兼用流動材 101 を激しく攪拌し、当該流動材 101 の摩耗による微細化を図ることができる。

なお、第 45 図に示すように、粒子回収手段 112a で分離した粗粒の飛散粒子 110b を流動層反応器 103 内に再度供給する際に、混合手段 603 で高速ガス 601 と混合し、粗粒の飛散粒子 110b を高速ガス 601 に同伴させて吹き込むことで、物理的な破壊力を向上させて触媒兼用流動材 101 の摩耗による微細化やバインダー 123 の結合力の低下による微細化の促進をさらに図ることも可能である。このとき、繊維状ナノ炭素 15 を含む微粒の飛散粒子 110a はさらに下流側の分離手段 112b により分離回収することも可能である。

つまり、第 5, 6 の実施の形態は、第 2 のガス供給工程において、流動層反応器 103 内の触媒兼用流動材 101 の局所に流速の早いゾーンを形成することにより、当該流動材 101 同士の衝突、当該流動材 101 と上記反応器 103 の壁面や前記衝突部材 503 との衝突、又は、高速ガス 601 の吹き込み等により、触媒兼用流動材 101 の摩耗や割れ等による微細化を促進し、繊維状ナノ炭素 15 の回収効率を向上させるようにしているのである。

このようにして得られた繊維状ナノ炭素 15 は、透明性導電材（導電インキ、導電フィルム、導電プラスチック、ITO 代替材、透明電磁波遮断材、帯電防止材（太陽光電池、ミラー等）、透明紫外線遮蔽材（例えば化粧品用途、車両ガラスコーティング用途等）、高級電気・熱伝導材（プリンター、ファクシミリ等のロール）、高級導電・放熱装置、セラミックス混合材、炭素・炭素複合材、電池の導電材等、メタン等のガス吸着又は吸蔵材、水素吸蔵材、水素分離材、プタン等の分離材、キャパシター電極、電気脱塩電極、海水分解（電解槽）酸素電極材、電池材料（リチウム二次電池、NaS 電池、空気二次電池、長寿命アルカリ電池導電材）、FED 材、Nano-リソグラフィ半導体、リード線、MLUDI（遺伝子検索、診断材）、ナノ脳波プローブ、生物互換性材料、高選択性触媒担

体、高活性触媒担体、黒鉛触媒代替材、高活性触媒担体（例えばPt、Pt-Rh用）、薄膜セパレータ、大気汚染物質（SO_x、NO_x、オゾン）吸着材、水質汚染物吸着材、脱塩浄化用電極材、各種ガスセンサー、導電性紙等の各種複合材料、ガス吸着材料、バイオ材料等に用いると好適なものとなる。

従って、本発明によれば、金属触媒を担持した担体をバインダーを介して結合してなる触媒兼用流動材を流動材として用い、還元ガスを供給する第1のガス供給工程と、炭素原料をガス状態で供給し、触媒兼用流動材の触媒の存在下で炭素ナノ繊維素を製造する炭素原料供給工程と、炭素を含有しないガスを供給し、触媒兼用流動材の流動機能を消失させる第2のガス供給工程とを備えているので、流動層内において触媒が均一に存在することになり、原料との接触効率が良好となり、均一な反応を行うと共に、触媒に成長した繊維状ナノ炭素の回収にあたっては、触媒機能を兼用する流動材をばらばらに細分化して担体の構成単位又はその集合体とすることで、各触媒に成長した繊維状ナノ炭素の分離効率を向上させて、均一な性状の触媒を得ることができる。

[実施例]

〈炭素ナノ繊維素及び繊維状ナノ炭素〉

本発明に係る炭素ナノ繊維素及び繊維状ナノ炭素の好適な実施例を以下に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

《実施例1》

実施例1は、柱状（Columnar）構造の繊維状ナノ炭素である。

硝酸鉄を利用し、沈澱法（Best, R. J. Russell, W. W., J. Amer. Soc. 76, 838(1954)、Sinfelt, J. H., Carter, J. L., and Yates, D. J. C., J. Catal. 24, 283(1972)）により鉄触媒を調製した。

具体的には、4gの鉄触媒を作るため、200mlの純水に硝酸鉄（FeNO₃・9H₂O：和光社製試薬1級）29.54gを添加し、ゆっくり攪拌して溶液を調製する。その溶液に炭酸水素アンモニア（NH₄HCO₃（Ammonium hydrogen carbonate）：純正社製1級）を沈殿物

($\text{FeCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) が生じるまで攪拌しながら添加する。そして、沈殿物をろ過して純水で炭酸水素アンモニアがなくなるまで精製する。精製した沈殿物を真空乾燥 (80℃で8時間) した後、水平型のタンマン炉を使い、空気雰囲気中で加熱処理 (450℃で5時間) することによって Fe_2O_3 を得た。

調製した Fe_2O_3 をアルミナ製のボート (長さ10mm、幅2.5mm、深さ1.5mm (外面値)) に載せて、アルミナ管 (内径10cm) の中において、水素とヘリウムとの混合ガス (水素分圧: 10%) を100sccmで流しながら還元処理 (480℃で48時間) することにより、4.02gの鉄触媒を得た。

次に、上述した方法で調製した鉄触媒50mgを石英製のボート (長さ10mm、幅2.5mm、深さ1.5mm (外面値)) に載せ、石英管 (内径4.5cm) の中において、水素とヘリウムとの混合ガス (水素分圧: 20%) を100sccmで流しながら還元 (500℃で2時間) する。その後、一酸化炭素と水素との混合ガス (水素分圧: 20%) を100sccmで流しながら反応 (580℃で60分) させて、所定量 (1252mg) の繊維状ナノ炭素を製造した。

《実施例2》

本実施例は、実施例1の繊維状ナノ炭素を高温熱処理したものである。

すなわち、上記実施例1にて調製した繊維状ナノ炭素をアルゴン雰囲気下で2000℃及び2800℃で10分間熱処理した。

《実施例3》

本実施例は、羽状 (Feather) 構造の繊維状ナノ炭素である。

硝酸ニッケルを利用し、実施例1の沈澱法によりニッケル触媒を調製した。

具体的には、4gのニッケル触媒を作るため、200mlの純水に、硝酸ニッケル ($\text{NiNO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: 和光社製試薬1級) 19.82gを添加し、ゆっくり攪拌して溶液を調製する。その溶液に炭酸水素アンモニア

(NH_4HCO_3 (Ammonium hydrogen carbonate): 純正社製1級) を沈殿 ($\text{NiCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) が生じるまで攪拌しながら添加する。そして、沈殿物

をろ過して純水で炭酸水素アンモニアがなくなるまで精製する。精製した沈殿物を真空乾燥（ 80°C で8時間）した後、水平型のタンマン炉を使い、空気雰囲気中で加熱処理（ 450°C で5時間）することによって酸化ニッケルを得た。

調製した酸化ニッケルをアルミナ製のボート（長さ10mm、幅2.5mm、深さ1.5mm（外面値））に載せて、アルミナ管（内径10cm）の中において、水素とヘリウムとの混合ガス（水素分圧：10%）を100sccmで流しながら還元処理（ 480°C で48時間）することにより、4.01gの鉄触媒を得た。

次に、上記の方法で調製したニッケル触媒50mgを石英製のボート（長さ10mm、幅2.5mm、深さ1.5mm（外面値））に載せ、石英管（内径4.5cm）の中において、水素とヘリウムとの混合ガス（水素分圧：20%）を100sccmで流しながら還元（ 500°C で2時間）する。その後、エチレンと水素との混合ガス（水素分圧：20%）を100sccmで流しながら反応（ 580°C で60分）させて、所定量（60mg）の繊維状ナノ炭素を製造した。

《実施例4》

本実施例は、実施例3の繊維状ナノ炭素を高温熱処理したものである。

すなわち、上記実施例3にて調製した繊維状ナノ炭素をアルゴン雰囲気下で 2000°C 及び 2800°C で10分間熱処理した。

《実施例5》

本実施例は、チューブ状（Tubular）構造の繊維状ナノ炭素である。

硝酸鉄及び硝酸ニッケルを利用し、実施例1の沈澱法により鉄-ニッケル合金触媒を調製した。

具体的には、4gの鉄-ニッケル触媒を作るため、200mlの純水に硝酸ニッケル（ $\text{NiNO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ：和光社製試薬1級）11.90g及び硝酸鉄（ $\text{FeNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ：和光社製試薬1級）11.80gを添加し、ゆっくり攪拌して溶液を調製する。その溶液に炭酸水素アンモニア NH_4HCO_3

（Ammonium hydrogen carbonate）：純正社製1級）を沈殿

($\text{NiCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)が生じるまで攪拌しながら添加する。沈殿物をろ過し純水で炭酸水素アンモニアがなくなるまで精製する。そして、沈殿物をろ過し純水で炭酸水素アンモニアがなくなるまで精製する。精製した沈殿物を真空乾燥(80℃で8時間)した後、水平型のタンマン炉を使い、空気雰囲気中で加熱処理(450℃で5時間)することによって酸化鉄-ニッケルを得た。

調製した酸化鉄-ニッケルをアルミナ製のボート(長さ10mm、幅2.5mm、深さ1.5mm(外面値))に載せて、アルミナ管(内径10cm)の中において、水素とヘリウムとの混合ガス(水素分圧:10%)を100sccmで流しながら還元処理(480℃で48時間)することにより、4.05gの鉄-ニッケル触媒を得た。

次に、上記の方法で調製した鉄-ニッケル触媒50mgを石英製のボート長さ10mm、幅2.5mm、深さ1.5mm(外面値))に載せ、石英管(内径4.5cm)の中において、水素とヘリウムとの混合ガス(水素分圧:20%)を100sccmで流しながら還元(500℃で2時間)する。その後、一酸化炭素と水素との混合ガス(水素分圧:80%)を200sccmで流しながら反応(630℃で60分)させて、所定量(432mg)の繊維状ナノ炭素を製造した。

《実施例6》

本実施例は、実施例5の繊維状ナノ炭素を高温熱処理したものである。

具体的には、上記実施例5にて調製した繊維状ナノ炭素をアルゴン雰囲気下で2000℃及び2800℃で10分間熱処理した。

《X線回折測定》

実施例1～6で得られた繊維状ナノ炭素150mgを15mgの標準シリコンと混合し、広角X線回折装置(理学社製)を用いて、5°から90°間での回折を行うことにより(CuK α 線、40kV、30mA、Stepwise Method)、回折曲線を得た。

得られたX線パターンから、面間距離(d_{002})、積層の大きさ(L_{c002})

)、結晶子の大きさ ($L_{a_{110}}$) をそれぞれ学振法によって計算した。その結果を上記表 1 に示す。

《電界走査透過型電子顕微鏡による観察》

実施例 1～4 で得られた繊維状ナノ炭素の繊維径及び組織を調べるために、電界走査透過型電子顕微鏡 (JEM-2010F) で観察した。

具体的には、実施例 1～4 で得られた繊維状ナノ炭素を n-ブタノールに微量入れて、超音波分散により、薄い透明性の色が出るまで完全に分散させた後、この分散液を微細網試料セルに 1～2 滴滴下して、当該試料セルを常温の空气中で 1 日乾燥させて観察した。

その結果を前記第 6 図 (実施例 1, 2) 及び前記第 18 図 (実施例 3, 4) に示す。なお、第 6 図は、40 万倍で観察した影像を 8 倍に拡大した写真であり、第 18 図は、(a), (b) が 40 万倍で観察した影像を撮影した写真、(c) が (b) をさらに 8 倍拡大した写真 (320 万倍) である。

《走査トンネル型電子顕微鏡の観察》

上記実施例 1～6 で得られた繊維状ナノ炭素を走査トンネル型電子顕微鏡 (Nanoscope III (DI, U.S.A.)) で観察した。

具体的には、上記実施例 1～6 で得られた繊維状ナノ炭素をエタノールに微量入れて超音波で完全に分散させた後、この分散液を HOPG に 1 滴滴下して、空气中で 8 時間乾燥させて観察した (トンネリング電圧 1 V、トンネリング電流 3.0 nA)。

その結果を第 30 図 (実施例 1, 2)、第 7 図 (b) (実施例 2)、第 15 図 (実施例 1～6)、第 29 図 (実施例 1～6) に示す。なお、第 30 図は、(a) が実施例 1 の繊維状ナノ炭素を観察した写真、(b), (c) が実施例 2 の繊維状ナノ炭素を観察した写真、第 7 図 (b) は、第 30 図 (c) と異なる角度で観察した写真、第 15 図は、低倍率で観察した写真、第 29 図は、高倍率で観察した写真である。

次に、比較例を示す。

《比較例 1》

上記実施例 1 の沈殿法で調製した鉄触媒 50 mg を石英製のボート（長さ 10 mm、幅 2.5 mm、深さ 1.5 mm（外面値））に載せ、石英管（内径 4.5 cm）の中において、水素とヘリウムとの混合ガス（水素分圧：20%）を 100 sccm で流しながら 500℃ で 0.3 時間還元する。その後、一酸化炭素と水素との混合ガス（水素分圧：20%）を 100 sccm で流しながら 580℃ の温度で 60 分反応したが、繊維状ナノ炭素の製造に至らなかった。

《比較例 2》

上記実施例 1 の沈殿法で調製した鉄触媒 50 mg を石英製のボート（長さ 10 mm、幅 2.5 mm、深さ 1.5 mm（外面値））に載せ、石英管（内径 4.5 cm）の中において、水素とヘリウムとの混合ガス（水素分圧：20%）を 100 sccm で流しながら 500℃ で 2 時間還元する。その後、一酸化炭素ガスを 100 sccm で流しながら 580℃ の温度で 60 分反応したが、繊維状ナノ炭素の製造に至らなかった。

《比較例 3》

上記実施例 1 の沈殿法で調製したニッケル触媒 50 mg を石英製のボート（長さ 10 mm、幅 2.5 mm、深さ 1.5 mm（外面値））に載せ、石英管（内径 4.5 cm）の中において、水素とヘリウムとの混合ガス（水素分圧：20%）を 100 sccm で流しながら 500℃ で 2 時間還元する。その後、一酸化炭素と水素との混合ガス（水素分圧：20%）を 100 sccm で流しながら 580℃ の温度で 60 分反応したが、繊維状ナノ炭素の製造に至らなかった。

《比較例 4》

上記実施例 1 の沈殿法で調製したニッケル触媒 50 mg を石英製のボート（長さ 10 mm、幅 2.5 mm、深さ 1.5 mm（外面値））に載せ、石英管（内径 4.5 cm）の中において、水素とヘリウムとの混合ガス（水素分圧：20%）を 100 sccm で流しながら 450℃ で 2 時間還元する。その後、一酸化炭素と水素の混合ガス（水素分圧：20%）を 100 sccm で流しながら 580℃

の温度で60分反応したが、繊維状ナノ炭素の製造に至らなかった。

《比較例5》

上記実施例1の沈殿法で調製したニッケル触媒50mgを石英製のボート（長さ10mm、幅2.5mm、深さ1.5mm（外面値））に載せ、石英管（内径4.5cm）の中において、水素とヘリウムとの混合ガス（水素分圧：20%）を100sccmで流しながら500℃で2時間還元する。その後、一酸化炭素と水素との混合ガス（水素分圧：20%）を100sccmで流しながら680℃の温度で60分反応したが、繊維状ナノ炭素の製造に至らなかった。

《比較例6》

上記実施例5の方法で調製した鉄-ニッケル触媒50mgを石英製のボート（長さ10mm、幅2.5mm、深さ1.5mm（外面値））に載せ、石英管（内径4.5cm）の中において、水素とヘリウムとの混合ガス（水素分圧：20%）を100sccmで流しながら500℃で2時間還元する。その後、一酸化炭素と水素との混合ガス（水素分圧：80%）を200sccmで流しながら700℃の温度で60分反応したところ、所定量（20mg）のナノ炭素が得られたものの、透過型電子顕微鏡で観察した結果、繊維状のものを観察することはできなかった。

〈繊維状ナノ炭素の製造方法及びその装置〉

本発明に係る繊維状ナノ炭素の製造方法及びその装置の好適な実施例を以下に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

《実施例1》

Fe-Ni（2/8）を触媒に用い、カーボンブラック（三菱ガス化学社製「MS-3050B（商品名）」（BET=43m²/g、粒径=40nm））を担体に用い、当該担体に上記触媒を5%担持させた。バインダーとしてフェノール系樹脂製の高分子系接着剤（最高使用温度：～360℃）を用い、触媒兼用流動材を造粒した。

この触媒兼用流動材を用い、第32図に示す第1の実施の形態の装置を使用し

て、繊維状ナノ炭素を製造した。

第1のガス供給による触媒の活性化には H_2/H_e (20/80) を用い、7時間前処理を施した。次に、炭素原料としてエチレン (C_2H_4) を用い、 C_2H_4/H_2 (4/1) のものを供給して、 $480^\circ C$ の流動層反応器内で1時間反応させて製造した。繊維状ナノ炭素の製造後、 H_2/H_e (20/80) の雰囲気において、昇温してバインダーを熱分解し、触媒兼用流動材を微粒子化させ、飛散させて回収手段により回収した。

得られた繊維状ナノ炭素の顕微鏡写真を第46図に示す。第46図(a)は、1万倍のものであり、スケールのサイズが $1\mu m$ である。第46図(b)は、10万倍のものであり、スケールのサイズが $1nm$ である。

《実施例2》

触媒に $Ni-Mo$ (2/8) を用い、担体に酸化チタン (TiO_2) を用い、反応温度を $560^\circ C$ とした以外は、実施例1と同様に操作して繊維状ナノ炭素を製造した。

得られた繊維状ナノ炭素の顕微鏡写真を第47図に示す。第47図(a)は、1万倍のものであり、スケールのサイズが $1\mu m$ である。第47図(b)は、5万倍のものであり、スケールのサイズが $100nm$ である。

《実施例3》

触媒に $Fe-Ni$ (8/2) を用いた以外は、実施例1と同様に操作して繊維状ナノ炭素を製造した。

得られた繊維状ナノ炭素の顕微鏡写真を第48図に示す。第48図(a)は、1万倍のものであり、スケールのサイズが $1\mu m$ である。第48図(b)は、10万倍のものであり、スケールのサイズが $1nm$ である。

産業上の利用の可能性

本発明に係る炭素ナノ繊維素及び繊維状ナノ炭素は、高黒鉛化度又は高表面積を有するので、高機能性材料(樹脂、金属、セラミクス、炭素強化材料、放熱材

料、触媒担体、ガス吸着、生体用複合材料等）に用いて好適である。特に水素吸蔵や吸着・脱着、リチウムの吸蔵や吸着・脱着、触媒作用、窒素酸化物の吸着等においては、高い能力を発揮しうることになる。

請求の範囲

1. 一方向に伸びる中心軸を有する炭素ヘキサゴナル網面からなることを特徴とする炭素ナノ繊維素。
2. 請求の範囲第1項において、
前記炭素ヘキサゴナル網面の軸幅(D)が、 2.5 ± 0.5 nmであり、
炭素ヘキサゴナル網面の長さ(L)が、 17 ± 15 nmであることを特徴とする炭素ナノ繊維素。
3. 請求の範囲第1項又は第2項において、
前記炭素ヘキサゴナル網面が、2～12層積層されていることを特徴とする炭素ナノ繊維素。
4. 請求の範囲第1項から第3項のいずれかの炭素ナノ繊維素が複数集合してなることを特徴とする繊維状ナノ炭素。
5. 請求の範囲第4項において、
前記炭素ナノ繊維素が、三次元的に最密充填された状態で積層していることを特徴とする繊維状ナノ炭素。
6. 請求の範囲第4項又は第5項において、
前記炭素ナノ繊維素が中心軸を互いに平行とするように複数積層して炭素ナノ繊維素群を構成していることを特徴とする繊維状ナノ炭素。

7. 請求の範囲第6項において、

前記炭素ナノ繊維素群が、

前記炭素ヘキサゴナル網面を2～12層積層してなる前記炭素ナノ繊維素と、
前記炭素ヘキサゴナル網面を2～12層積層してなる前記炭素ナノ繊維素との間
に、ナノ空隙を有しつつ三次元的に積層されたものである

ことを特徴とする繊維状ナノ炭素。

8. 請求の範囲第4項において、

前記炭素ナノ繊維素が軸端部で直列接合して軸方向にナノ繊維素群を構成して
なる

ことを特徴とする繊維状ナノ炭素。

9. 請求の範囲第8項において、

前記炭素ナノ繊維素の前記軸端部が熱処理により接合している

ことを特徴とする繊維状ナノ炭素。

10. 請求の範囲第6項において、

前記炭素ナノ繊維素群が、前記炭素ナノ繊維素の積層方向の繊維軸と直交する
軸に対して、0度より大きく20度未満の配列角度で配列することにより、柱状
(Columnar) 形をなしている

ことを特徴とする繊維状ナノ炭素。

11. 請求の範囲第6項において、

前記炭素ナノ繊維素群が、前記炭素ナノ繊維素の積層方向の繊維軸と直交する
軸に対して、20度より大きく80度未満の配列角度で配列することにより、羽
状 (Feather) 形をなしている

ことを特徴とする繊維状ナノ炭素。

12. 請求の範囲第10項又は第11項において、
前記炭素ナノ繊維素群が杉綾構造である
ことを特徴とする繊維状ナノ炭素。
13. 請求の範囲第10項又は第11項において、
700℃以下の熱処理条件において、前記炭素ヘキサゴナル網面の面間距離 (d_{002}) が0.500nm未満である
ことを特徴とする繊維状ナノ炭素。
14. 請求の範囲第10項から第12項のいずれかにおいて、
前記炭素ナノ繊維素の集合体の繊維幅が8～500nmであり、繊維のアスペクト比（繊維長／繊維幅）が10以上である
ことを特徴とする繊維状ナノ炭素。
15. 請求の範囲第8項において、
前記炭素ナノ繊維素群が、炭素ナノ繊維素の積層方向の繊維軸と直交する軸に対して、80度以上88度までの配列角度で配列することにより、チューブ状（Tubular）形をなしている
ことを特徴とする繊維状ナノ炭素。
16. 請求の範囲第15項において、
炭素ナノ繊維素の集合体の繊維幅が8～80nmであり、繊維のアスペクト比（繊維長／繊維幅）が30以上である
ことを特徴とする繊維状ナノ炭素。
17. 請求の範囲第10項から第16項のいずれかにおいて、

繊維軸と直交する方向の断面構造が多角形である
ことを特徴とする繊維状ナノ炭素。

18. 請求の範囲第10項から第17項のいずれかにおいて、

1600℃以上で高温熱処理され、表面にある前記炭素ナノ繊維素の末端が二次元的にはループ状に形成され、三次元的にはドーム状に形成されている
ことを特徴とする繊維状ナノ炭素。

19. 炭素原料を触媒を用いて高温の流動層中で反応させ、炭素ナノ繊維素の集合体からなる繊維状ナノ炭素を製造する方法であって、

金属触媒を担持した担体をバインダーを介して結合してなる触媒兼用流動材を流動材として用い、

還元ガスを供給する第1のガス供給工程と、

前記炭素原料をガス状態で供給し、前記触媒兼用流動材の前記金属触媒の存在下で炭素ナノ繊維素を製造する炭素原料供給工程と、

炭素を含有しないガスを供給し、前記触媒兼用流動材の流動機能を消失させる第2のガス供給工程と

を行うことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法。

20. 請求の範囲第19項において、

前記触媒兼用流動材の平均粒径が、0.2～20mmである

ことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法。

21. 請求の範囲第19項において、

前記触媒兼用流動材が、前記担体の表面に前記触媒を担持したもの又はその凝集体からなる

ことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法。

22. 請求の範囲第19項において、

前記触媒兼用流動材の前記担体が、カーボンブラック、アルミナ、シリカ、ケイ砂、アルミノシリケートのいずれかであることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法。

23. 請求の範囲第19項において、

前記触媒兼用流動材の前記金属触媒が、Fe、Ni、Co、Cu、Moのいずれか又はこれらのうち少なくとも2種以上の混合物であることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法。

24. 請求の範囲第19項において、

流動層内の流速が、 $0.02 \sim 2 \text{ m/s}$ であることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法。

25. 請求の範囲第19項において、

前記第1のガス供給工程、前記炭素原料供給工程、前記第2のガス供給工程の各工程の条件をそれぞれ独立して制御することを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法。

26. 請求の範囲第25項において、

前記条件が、温度、圧力、時間、ガス雰囲気であることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法。

27. 請求の範囲第19項において、

$0.1 \sim 25$ 気圧の圧力下、水素と不活性ガスとの混合ガス（水素分圧 $0 \sim 90\%$ ）中、前記触媒兼用流動材の前記触媒と前記炭素原料とを $300 \sim 1300$

℃の温度で一定時間接触させることにより、繊維状ナノ炭素を製造することを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法。

28. 請求の範囲第19項において、

前記第1のガス供給工程、炭素原料供給工程の少なくとも一方の工程で、前記還元ガスの還元作用により、前記触媒兼用流動材の前記触媒成分をメタル化すると共に微細化する

ことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法。

29. 請求の範囲第28項において、

前記触媒兼用流動材の前記金属触媒を微細化する際に、当該金属触媒の粒径を制御することにより、得られる前記繊維状ナノ炭素の径を制御する

ことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法。

30. 請求の範囲第19項において、

前記第2のガス供給工程が、前記流動層の局所に流速の速いゾーンを形成し、前記触媒兼用流動材の粒子同士、又は、当該粒子と壁面との衝突により、当該触媒兼用流動材の微細化摩耗の促進を図る

ことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法。

31. 請求の範囲第30項において、

前記流動層内の流速の速いゾーンを当該流動層の下部に形成する

ことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法。

32. 請求の範囲第30項において、

前記流動層内に高速ガスを吹き込むことにより、流速の速いゾーンを形成する

ことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法。

33. 請求の範囲第32項において、

前記流動層から飛散した粒子を前記高速ガスに同伴させて当該流動層内に再び供給する

ことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法。

34. 請求の範囲第19項において、

製造された前記繊維状ナノ炭素を前記担体又は前記触媒から分離する

ことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造方法。

35. 請求の範囲第19項の繊維状ナノ炭素の製造方法の実施に使用する製造装置であって、

前記触媒兼用流動材が充填されると共に、内部を加熱する加熱手段を備えた流動層反応器と、

前記流動層反応器内に前記還元ガスを供給する第1のガス供給手段と、

前記流動層反応器内に前記炭素原料をガス状態で供給する炭素原料供給手段と

、

炭素を含有しない前記ガスを前記流動層反応器内に供給する第2のガス供給手段と、

前記流動層反応器からガス及び飛散粒子を排出する排出ラインと

を備えることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置。

36. 請求の範囲第35項において、

前記飛散粒子を回収する回収手段を前記排出ラインに設けた

ことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置。

37. 請求の範囲第35項において、

前記流動層反応器の流動層部が、高速流動部と低速流動部とを有することを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置。

38. 請求の範囲第37項において、
前記高速流動部内に衝突部を有することを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置。

39. 請求の範囲第35項において、
前記流動層反応器内にガスを高速で吹き込む高速ガス吹込み手段を設けたことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置。

40. 請求の範囲第39項において、
前記ガスを高速で吹き込む際に、回収した粒子を同伴させることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置。

41. 請求の範囲第35項において、
前記流動材が流動移動可能な第1、第2、第3の流動室を前記流動層反応器内に形成すると共に、
前記第1の流動室に前記第1のガス供給手段を連結し、
前記第2の流動室に前記炭素原料供給手段を連結し、
前記第3の流動室に前記第2のガス供給手段を連結したことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置。

42. 請求の範囲第35項において、
前記流動材が流動移動可能な第1、第2の流動室を前記流動層反応器内に形成すると共に、
前記流動層反応器と異なる別の流動層反応器を第3の流動室として設け、

前記第 2 の流動室から前記第 3 の流動室に前記流動材を移送する移送手段を設けて、

前記第 1 の流動室に前記第 1 のガス供給手段を連結し、
前記第 2 の流動室に前記炭素原料供給手段を連結し、
前記第 3 の流動室に前記第 2 のガス供給手段を連結した
ことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置。

4 4. 請求の範囲第 1 9 項の繊維状ナノ炭素の製造方法の実施に使用する製造装置であって、

前記触媒兼用流動材が内部に充填され、内部を加熱する加熱手段を有すると共に、内部に前記還元ガスを供給する第 1 のガス供給手段を有する第 1 の流動層反応器と、

前記第 1 の流動層反応器から前記流動材を移送する移送手段を有すると共に、内部に前記炭素原料をガス状態で供給する炭素原料供給手段を有する第 2 の流動層反応器と、

前記第 2 の流動層反応器から前記流動材及び反応生成物を移送する移送手段を有すると共に、炭素を含有しない前記ガスを内部に供給する第 2 のガス供給手段を有する第 3 の流動層反応器と、

前記第 3 の流動層反応器からガス及び飛散粒子を排出する排出ラインと
を備えることを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置。

4 5. 請求の範囲第 4 4 項において、
前記第 1 の流動層反応器を複数備える
ことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置。

4 6. 請求の範囲第 4 4 項において、
前記第 2 の流動層反応器を複数備える

ことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置。

47. 請求の範囲第44項において、

前記第3の流動層反応器を複数備える

ことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置。

48. 請求の範囲第35項から第47項のいずれかにおいて、

前記触媒兼用流動材の平均粒径が、0.2～20mmである

ことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置。

49. 請求の範囲第35項から第47項のいずれかにおいて、

前記触媒兼用流動材が、前記担体の表面に前記触媒を担持したもの又はその凝集体からなる

ことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置。

50. 請求の範囲第35項から第47項のいずれかにおいて、

前記触媒兼用流動材の前記担体が、カーボンブラック、アルミナ、シリカ、ケイ砂、アルミノシリケートのいずれかである

ことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置。

51. 請求の範囲第35項から第47項のいずれかにおいて、

前記触媒兼用流動材の前記金属触媒が、Fe、Ni、Co、Cu、Moのいずれか又はこれらのうち少なくとも2種以上の混合物である

ことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置。

52. 請求の範囲第35項から第47項のいずれかにおいて、

流動層内の流速が、0.02～2m/sである

ことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置。

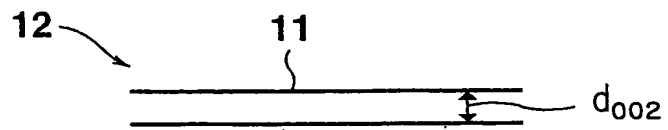
53. 請求の範囲第35項から第47項のいずれかにおいて、

0. 1～25気圧の圧力下、水素と不活性ガスとの混合ガス（水素分圧0～90%）中、前記触媒兼用流動材の前記触媒と前記炭素原料とを300～1300℃の温度で一定時間接触させることにより、繊維状ナノ炭素を製造する

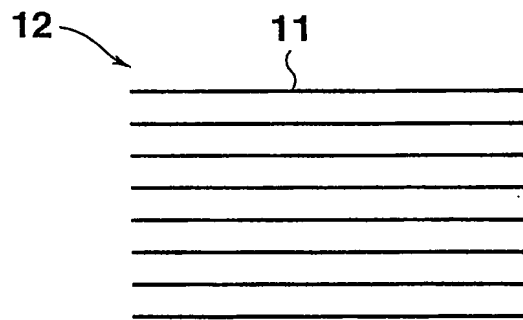
ことを特徴とする繊維状ナノ炭素の製造装置。

第 1 図

(a)

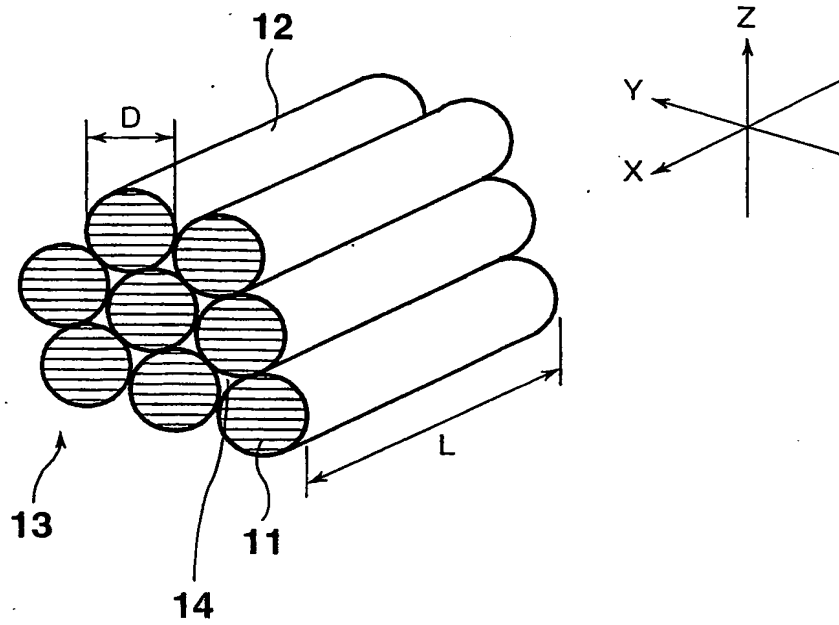


(b)

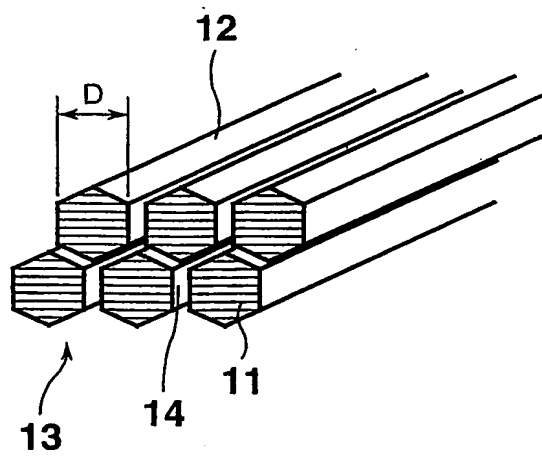


第 2 図

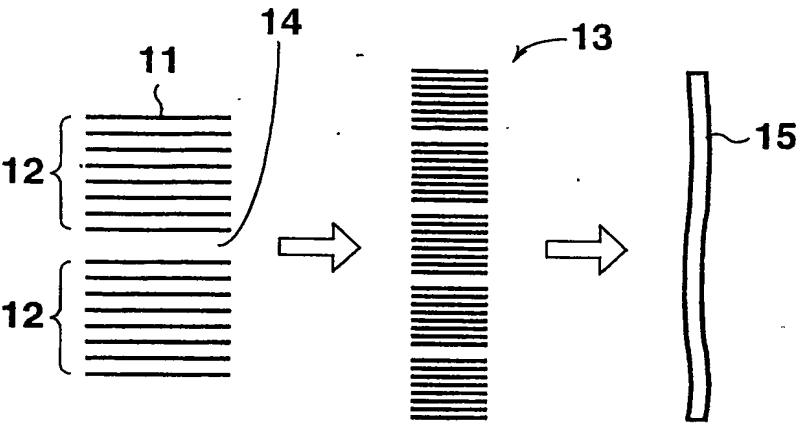
(a)



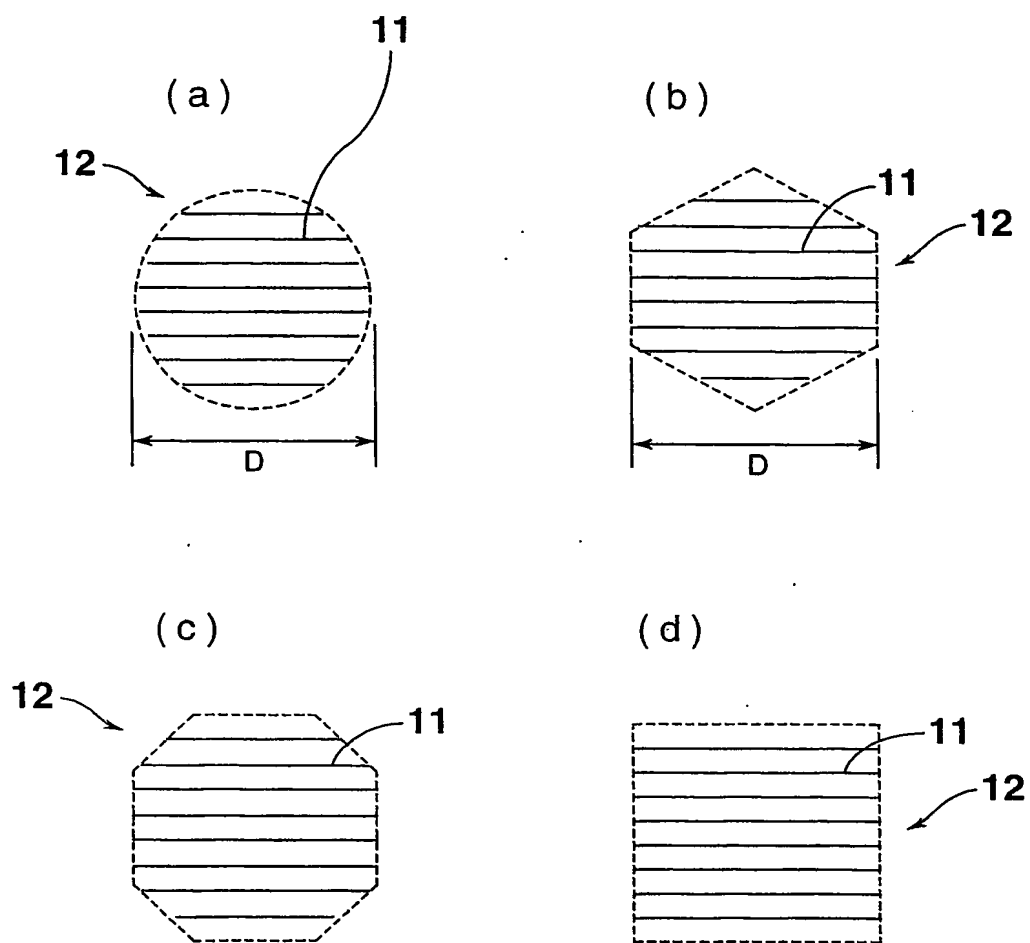
(b)



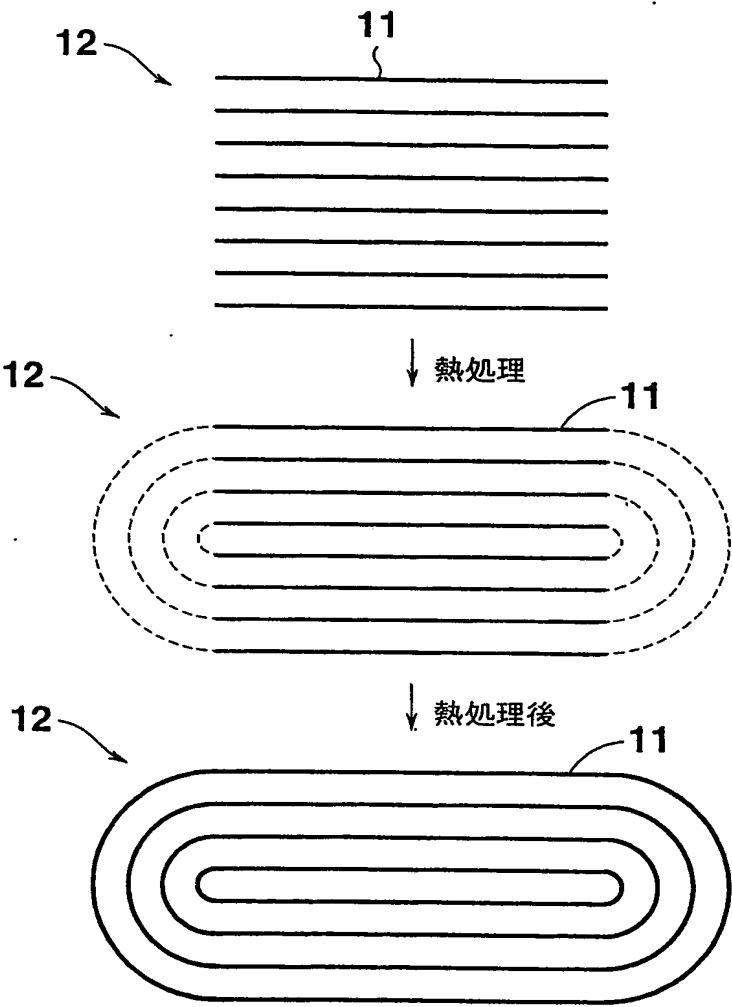
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

炭素ナノ繊維素の高分解能透過型電子顕微鏡写真

(a) As-prepared 状態

(b) 2800°C熱処理 状態

(a)



(b)


10nm

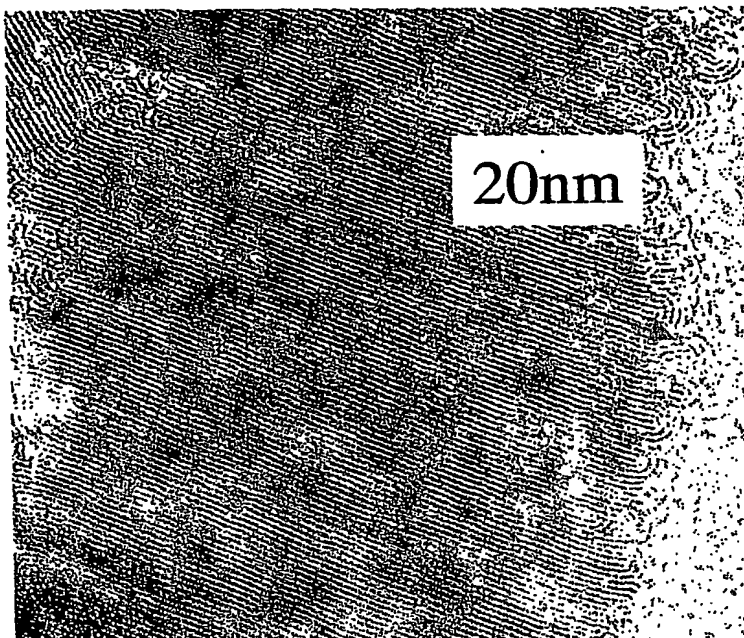
第 7 図

炭素ナノ繊維素の高分解能電子顕微鏡写真

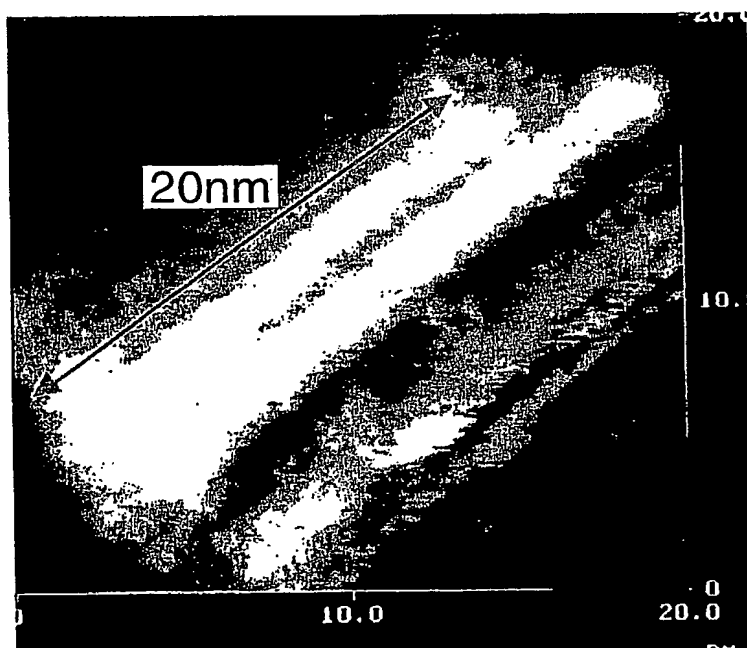
(a)高分解能透過型電子顕微鏡写真

(b)走査型トンネル電子顕微鏡写真

(a)

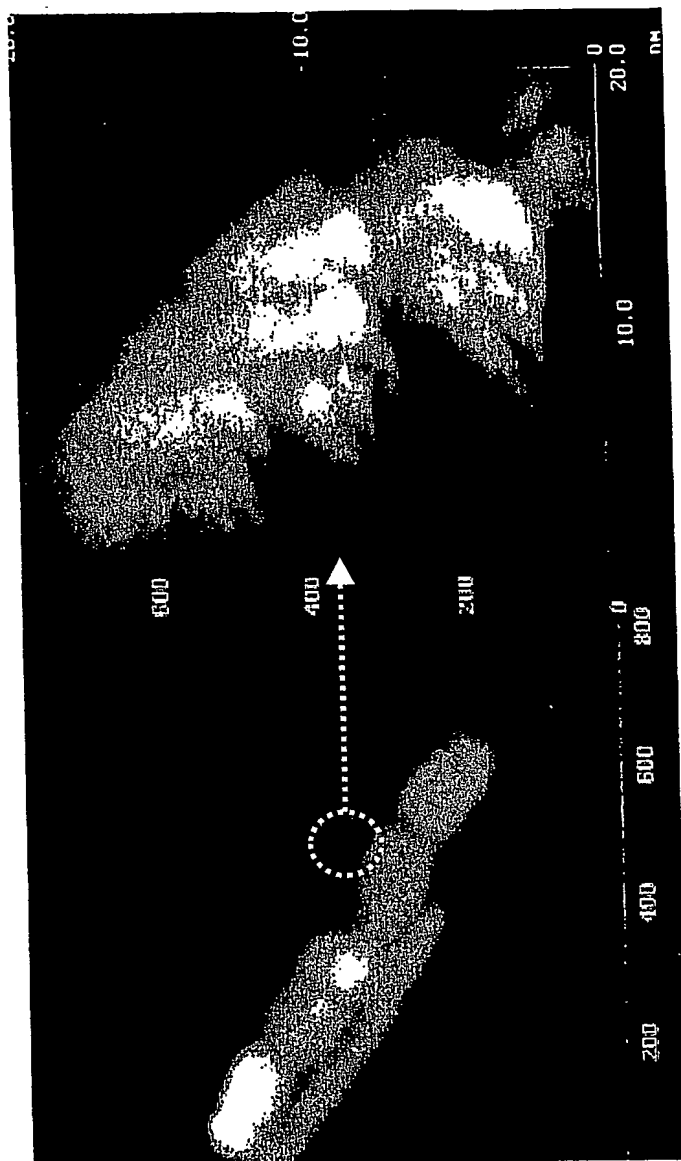


(b)

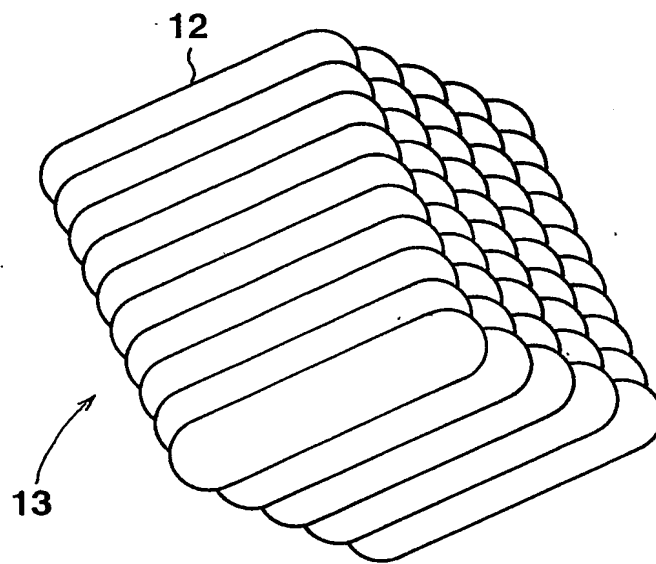


第 8 図

炭素ナノ繊維素の走査トンネル顕微鏡写真



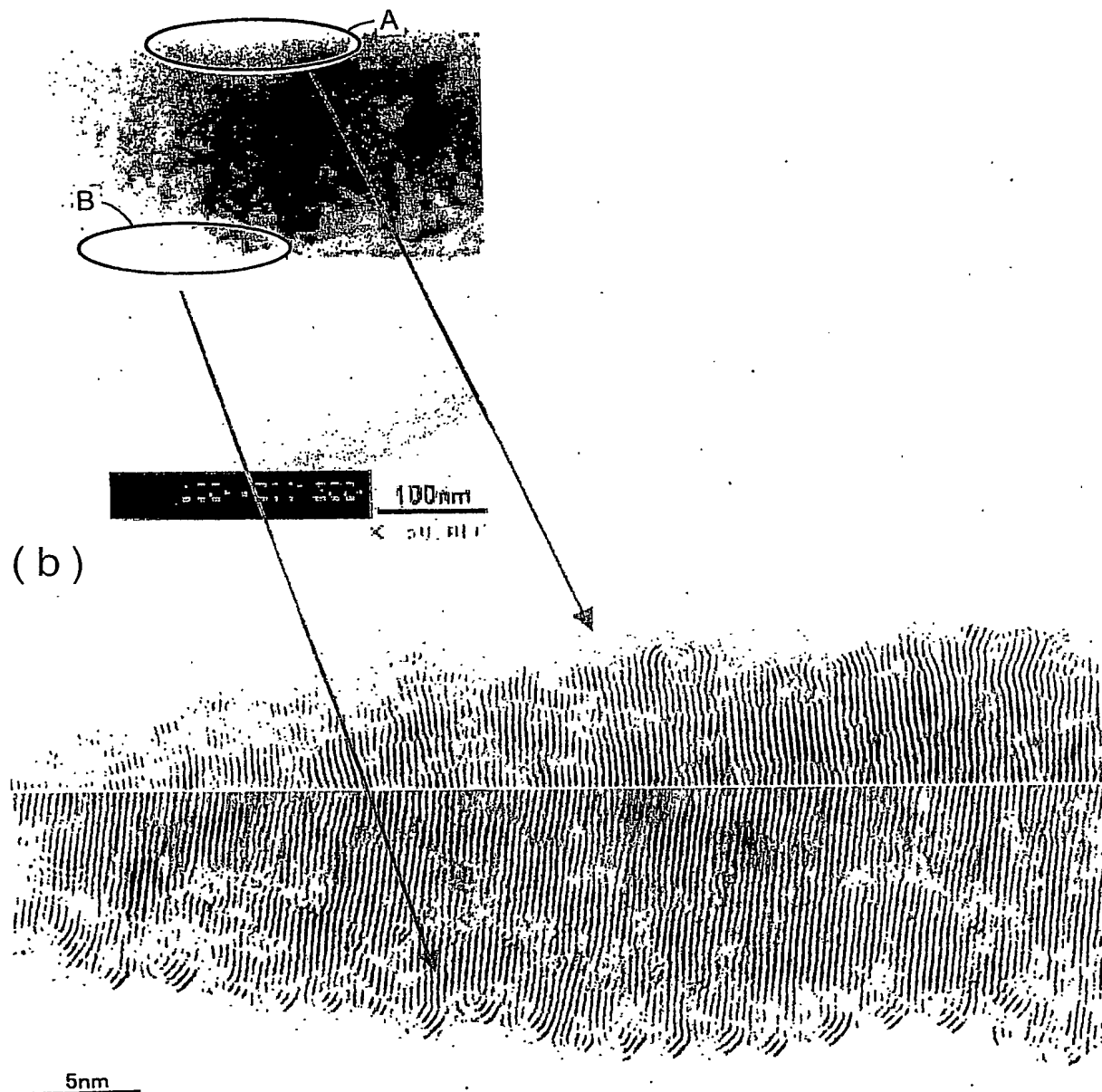
第 9 図



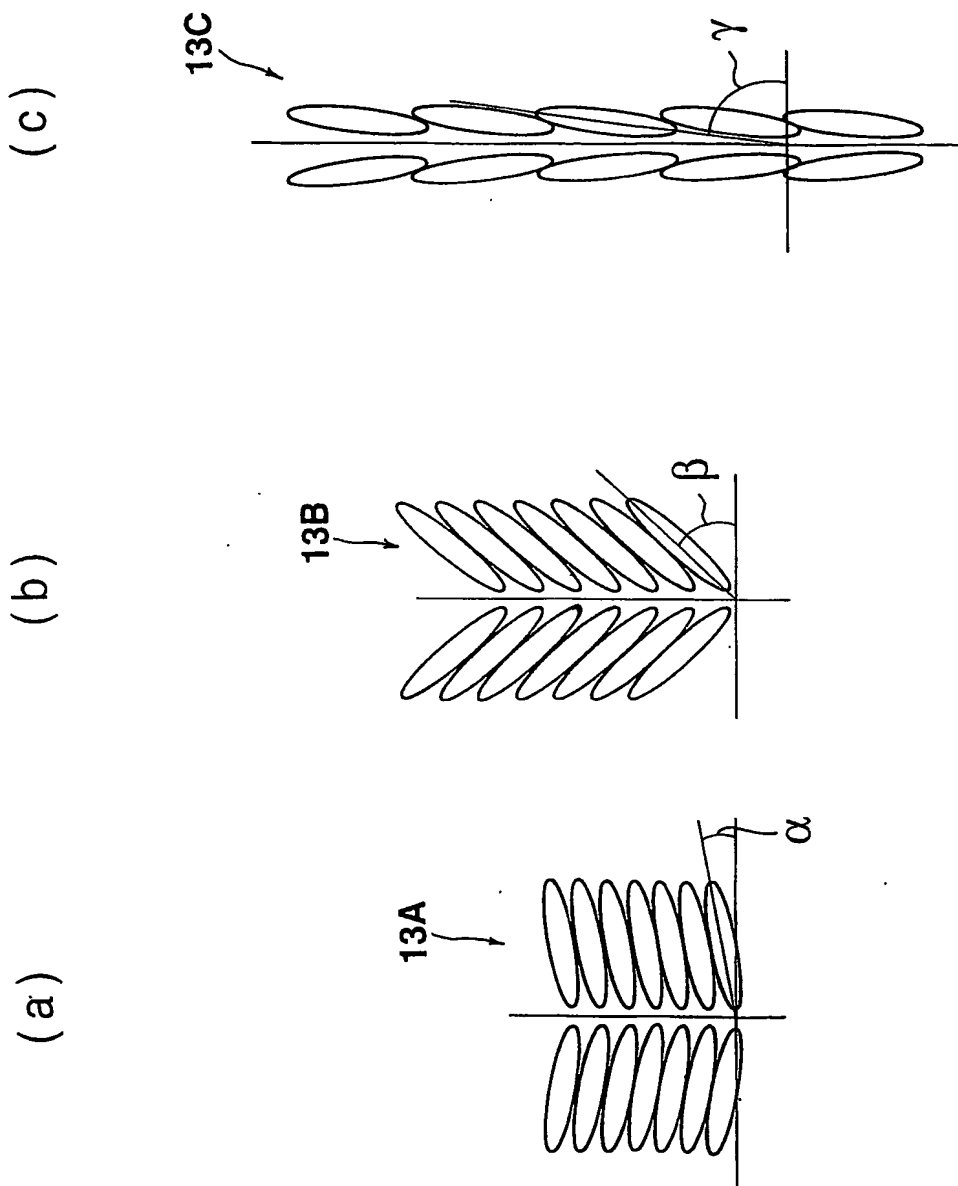
第 10 図

Columnar構造の繊維状ナノ炭素の高分解能透過型電子顕微鏡写真

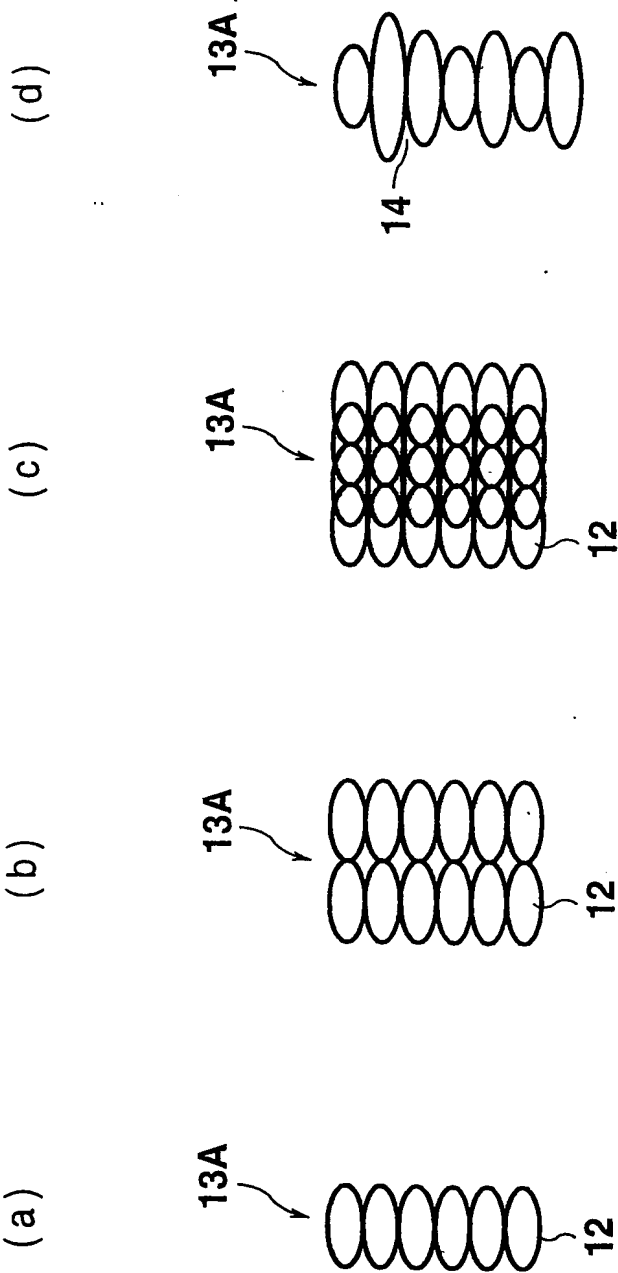
(a)



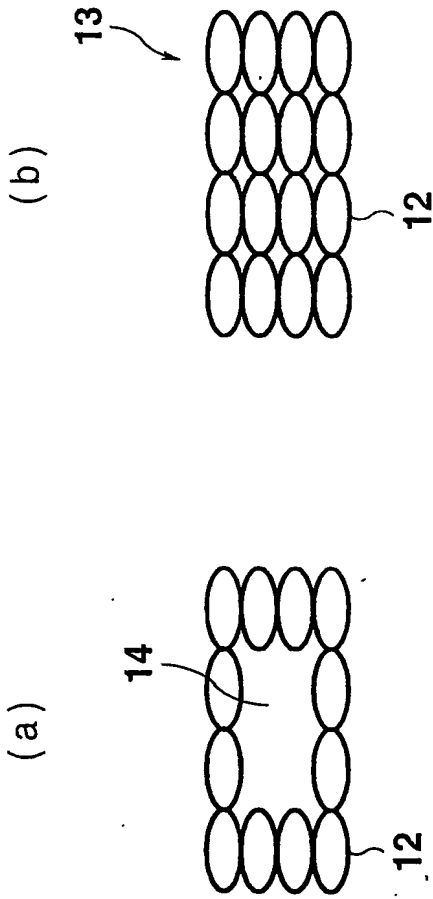
第 11 図



第 12 図

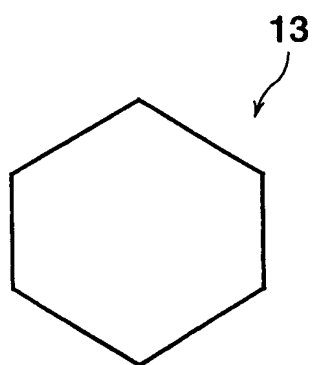


第13図

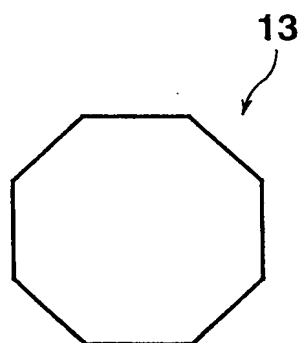


第 14 図

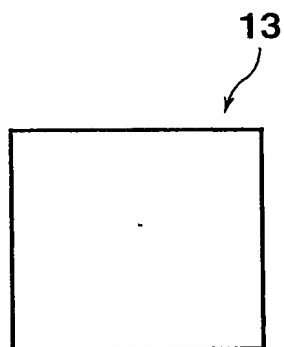
(a)



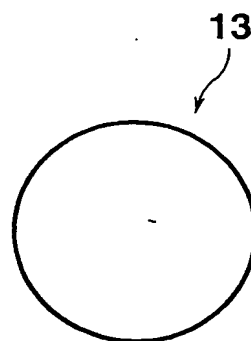
(b)



(c)



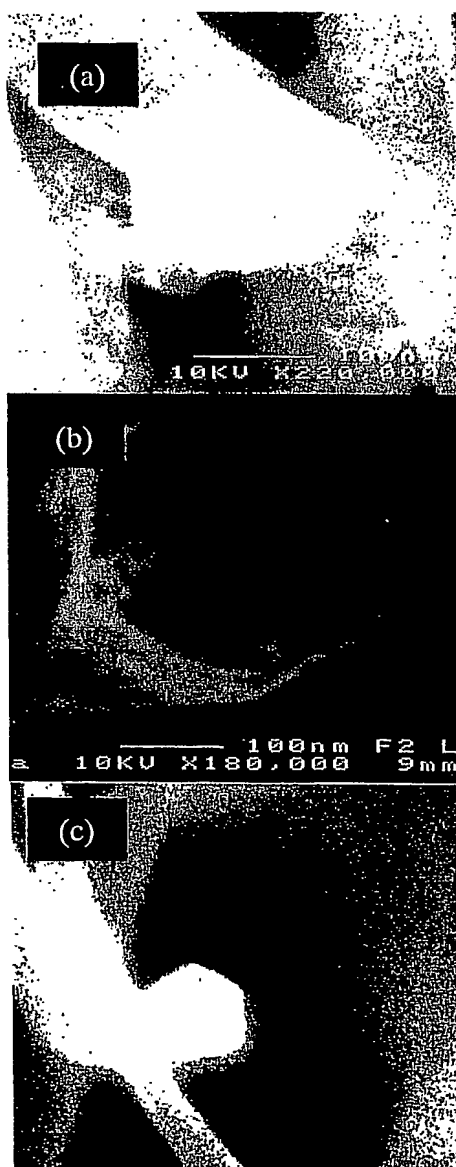
(d)



第 15 図

繊維状ナノ炭素の高分解能走査型電子顕微鏡写真

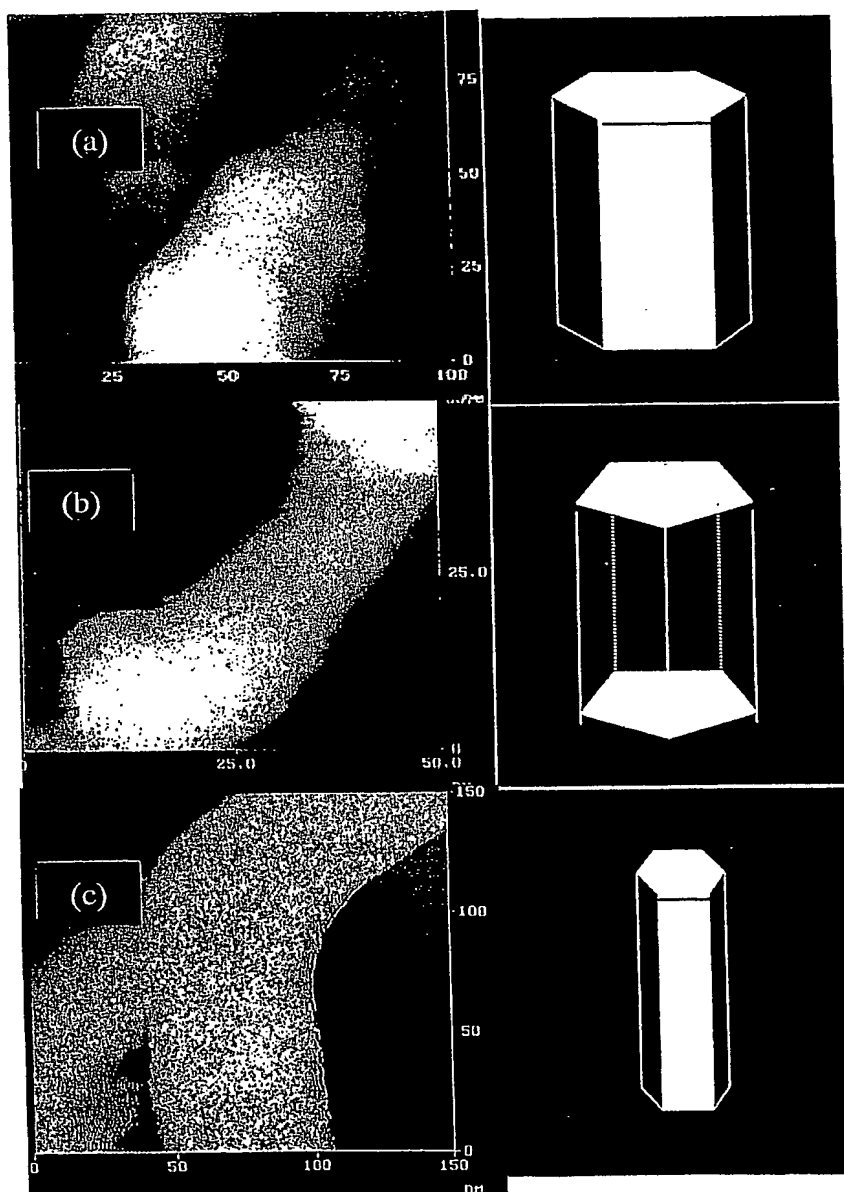
- (a) Columnar構造の繊維状ナノ炭素
- (b) Feather構造の繊維状ナノ炭素
- (c) Tubular構造の繊維状ナノ炭素



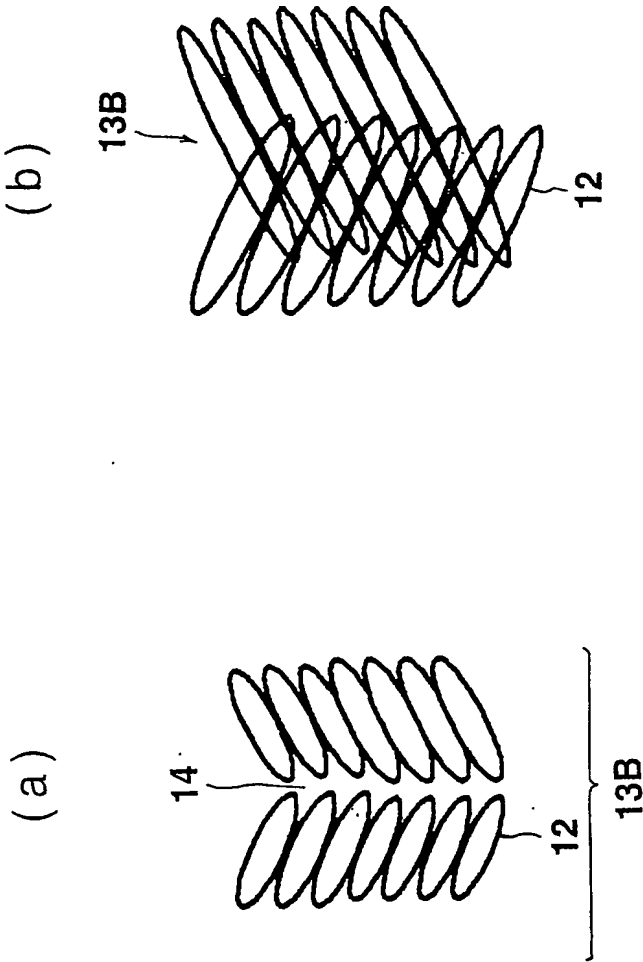
第 16 図

繊維状ナノ炭素の高分解能走査型電子顕微鏡写真

- (a) Columnar構造の繊維状ナノ炭素
- (b) Feather構造の繊維状ナノ炭素
- (c) Tubular構造の繊維状ナノ炭素



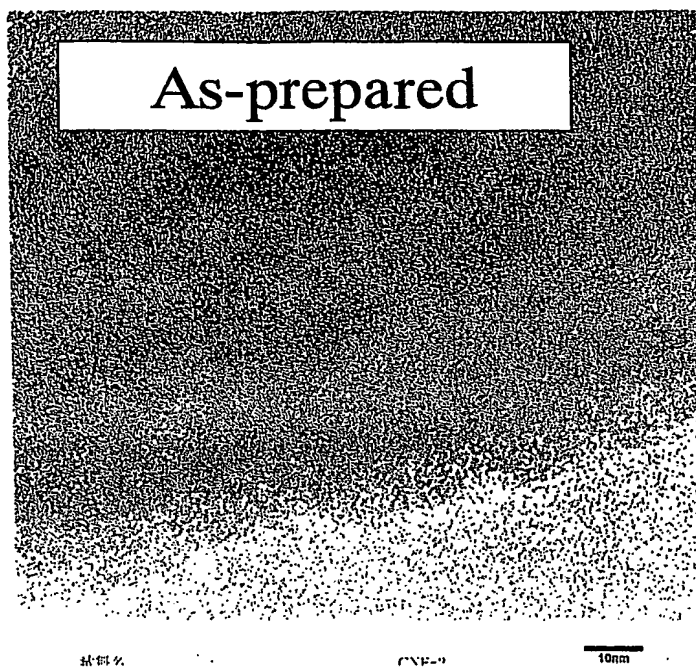
第 17 図



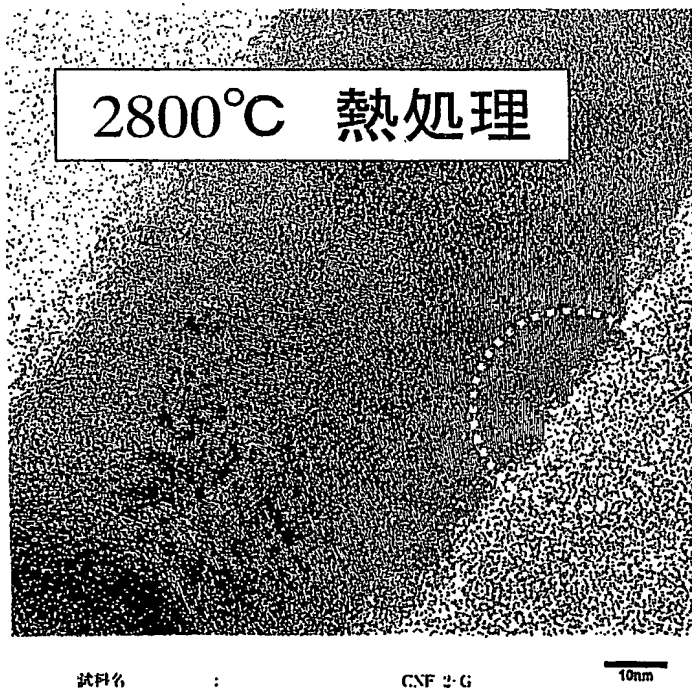
第 18 図

Feather構造の繊維状ナノ炭素の高分解能透過型電子顕微鏡写真

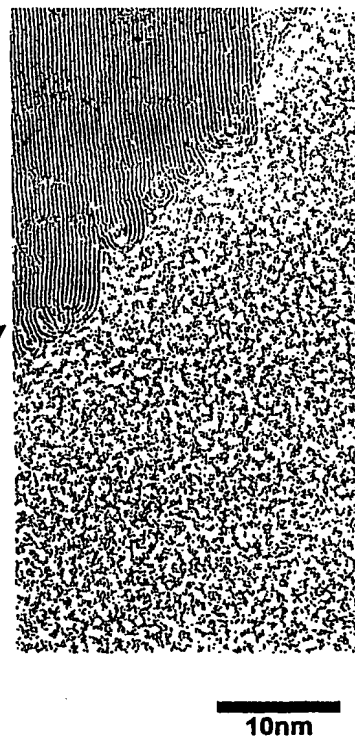
(a)



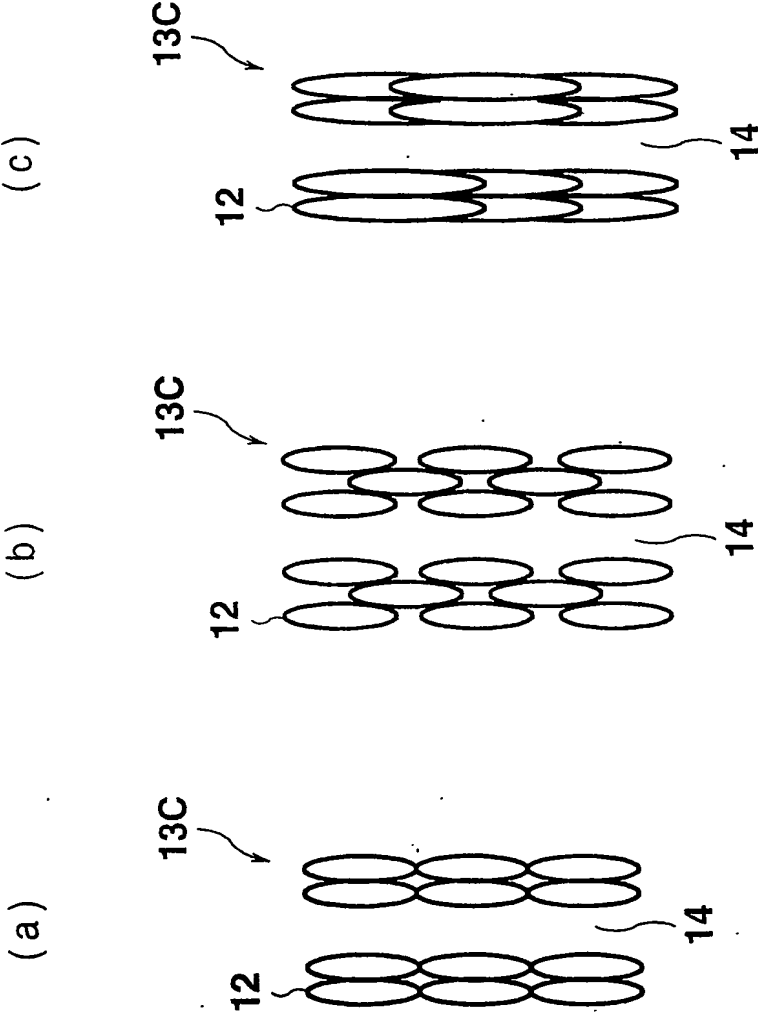
(b)



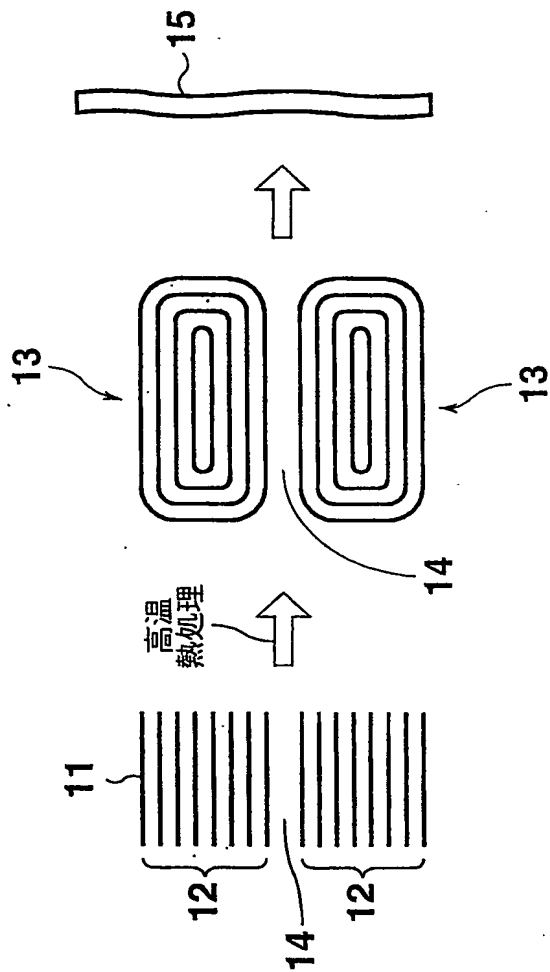
(c)



第 19 図



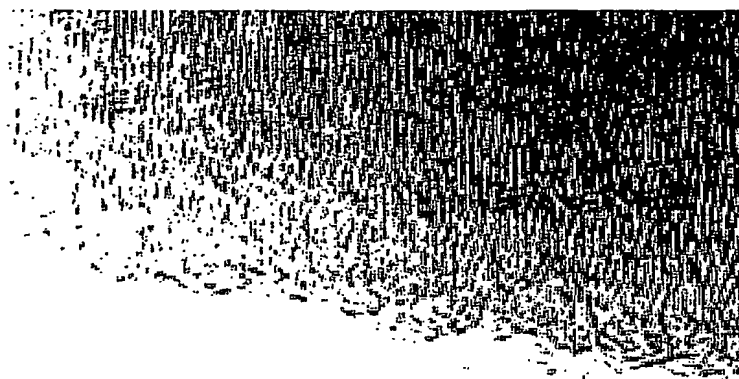
第 20 图



第 21 図

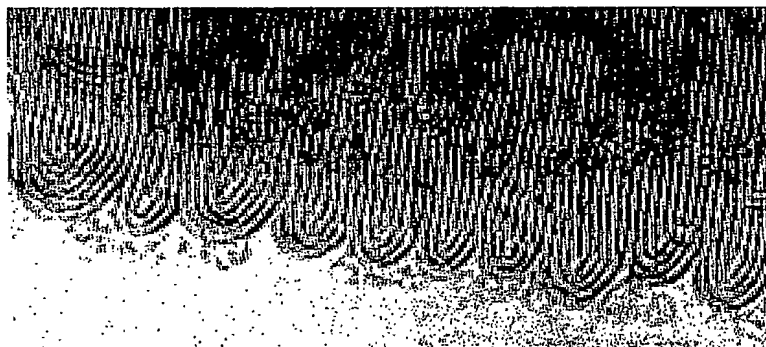
Columnar構造の繊維状ナノ炭素の高分解能透過型電子顕微鏡写真

(a)



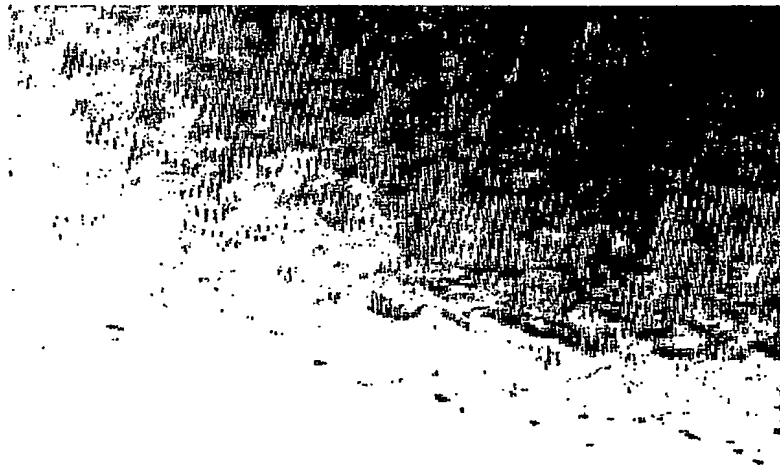
(-30度)

(b)



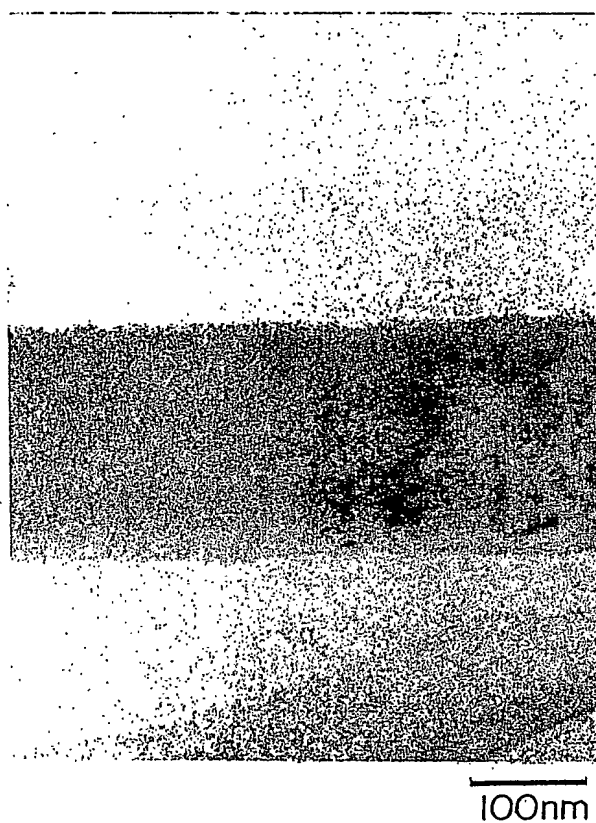
(0度)

(c)

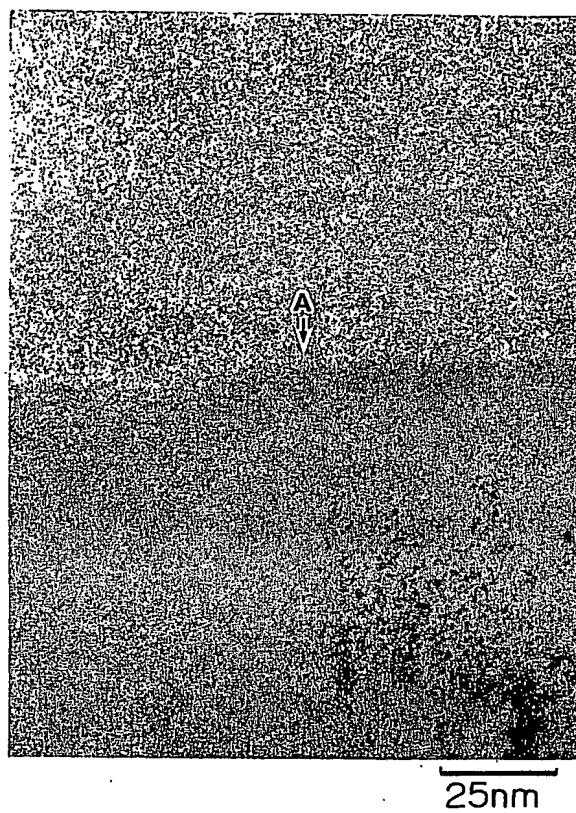


(+30度)

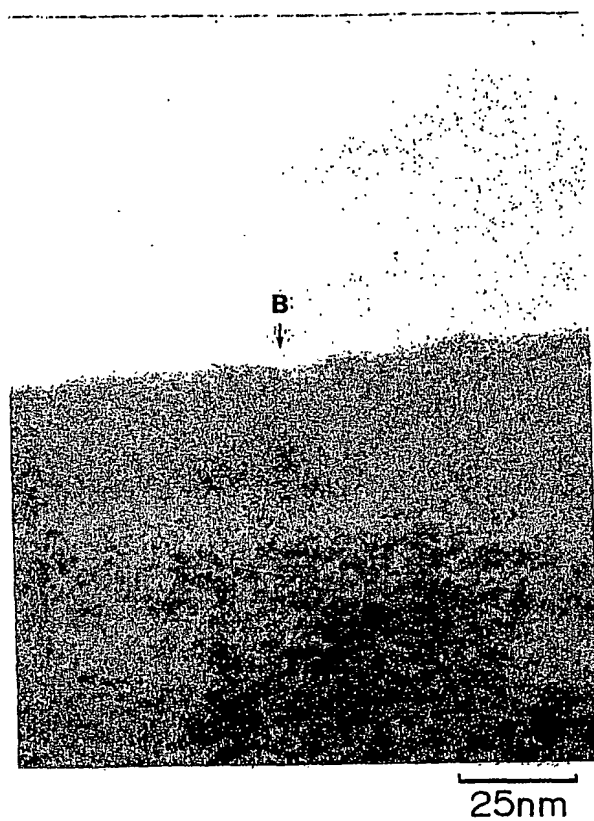
第 22 図



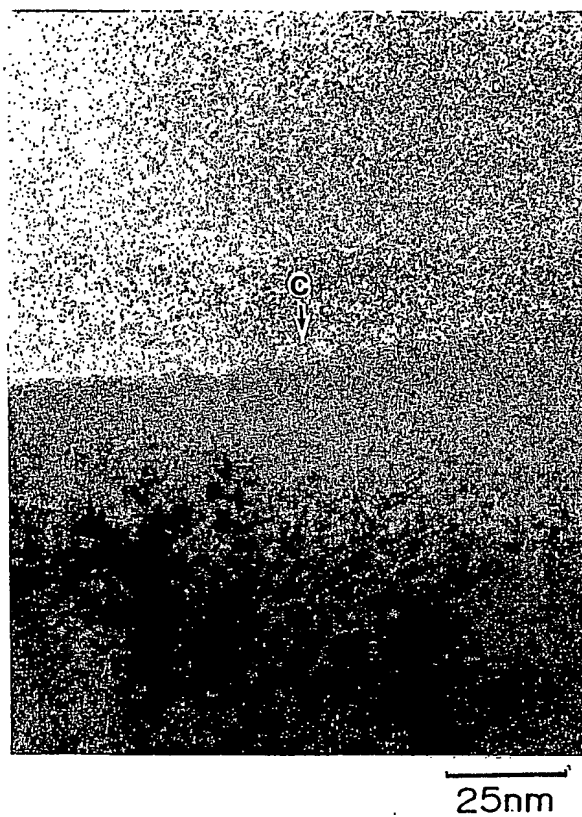
第 23 図



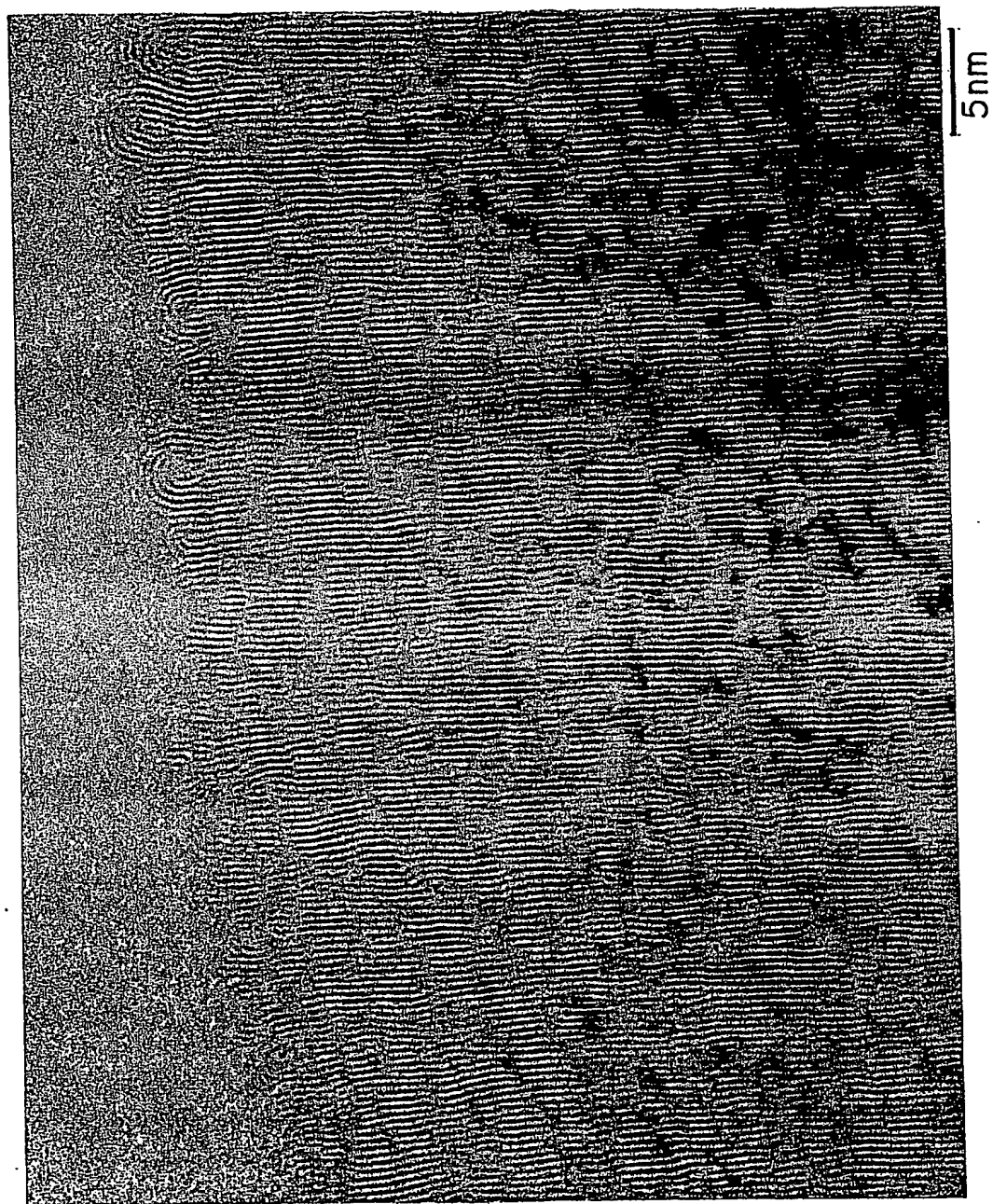
第 24 図



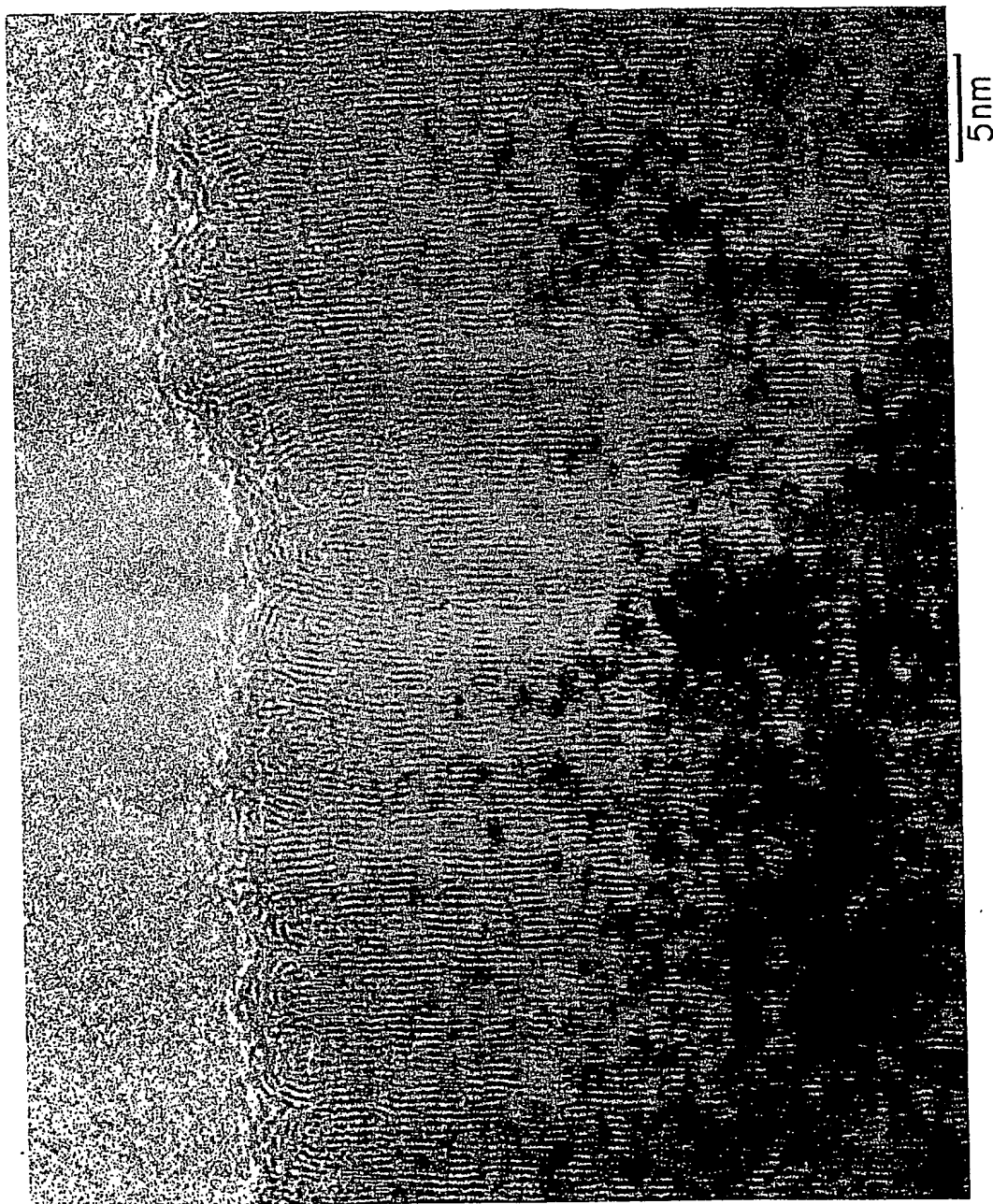
第 25 図



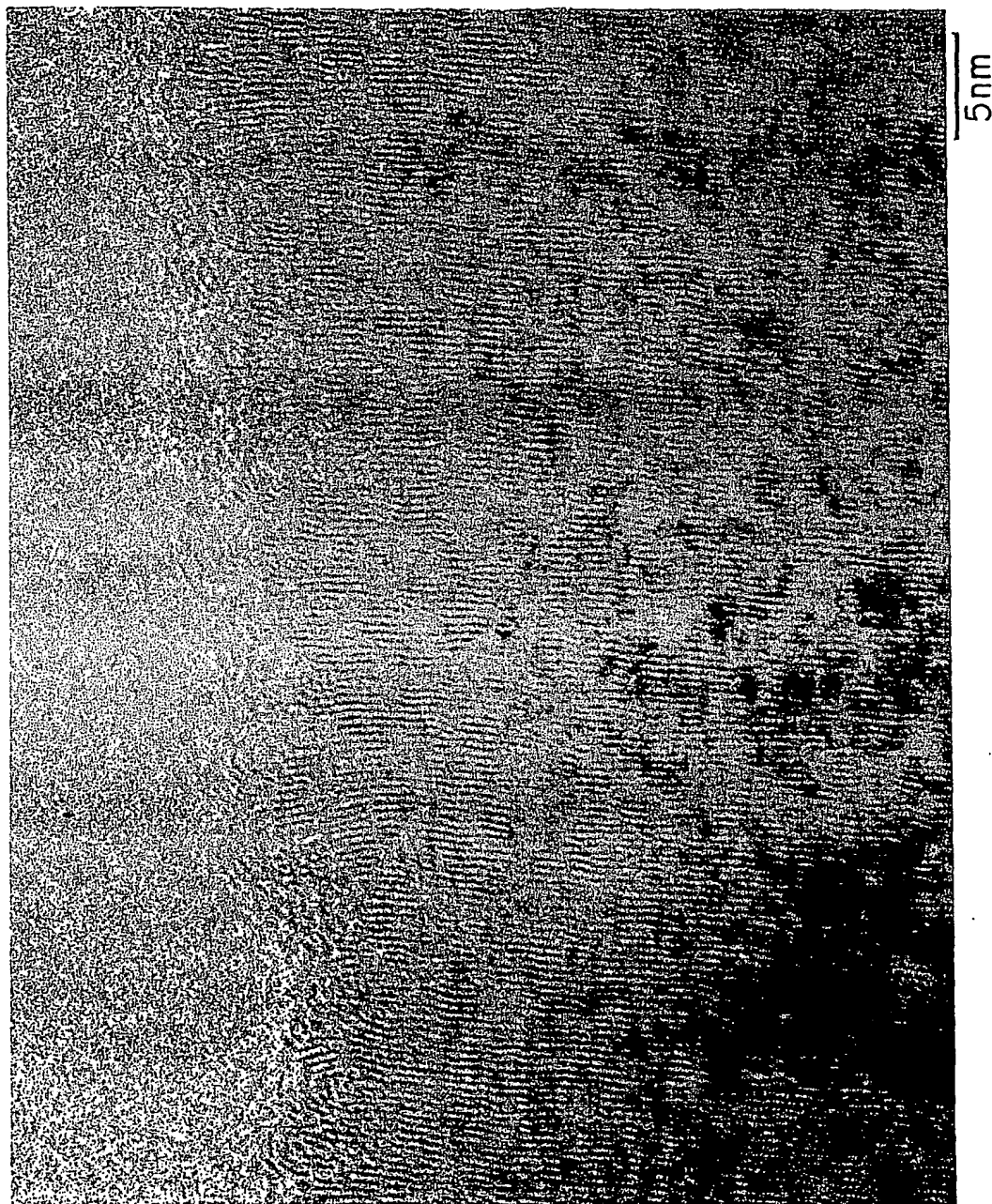
第 26 図



第 27 図



第 28 図



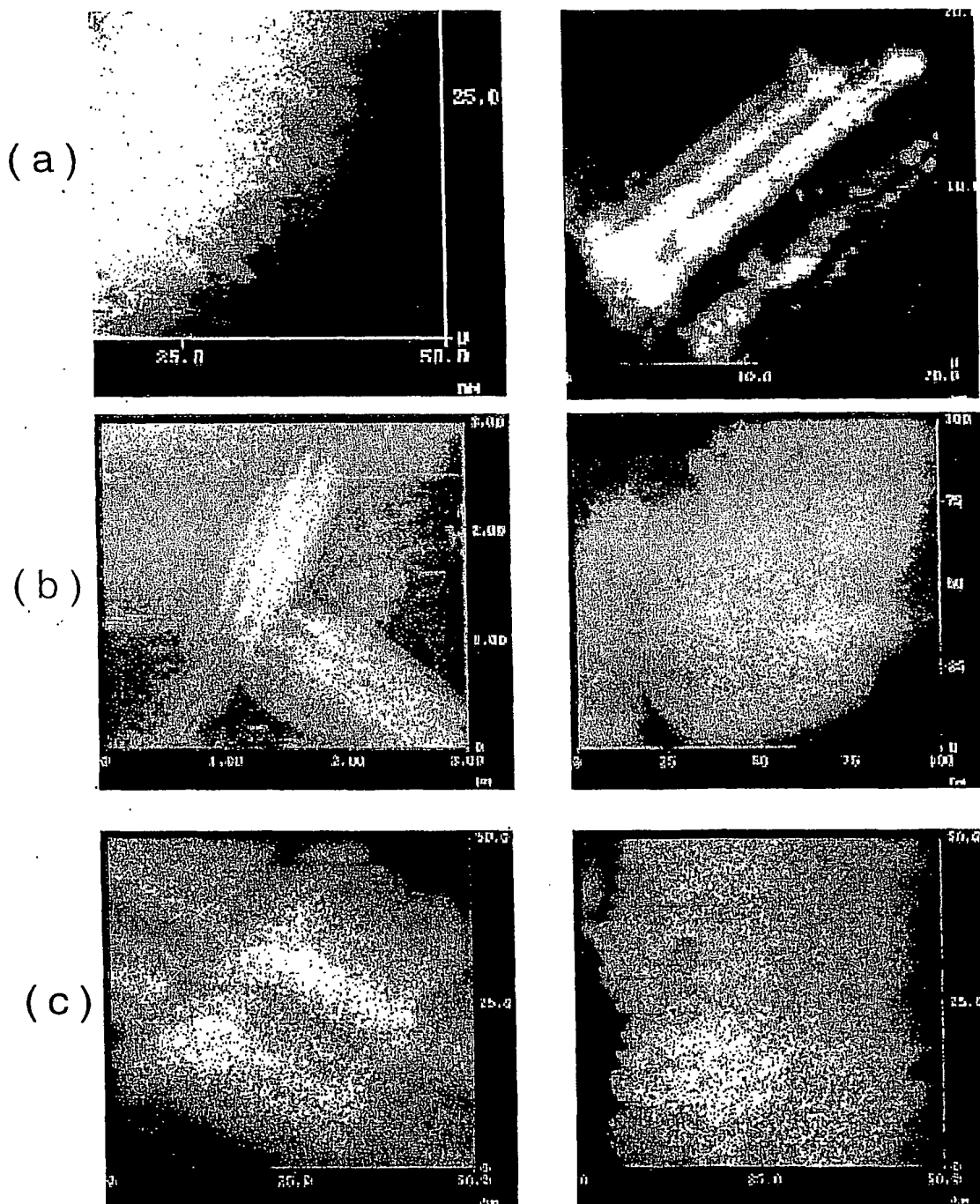
第 29 図

繊維状ナノ炭素の高分解能走査型電子顕微鏡写真

- (a) Columnar構造の繊維状ナノ炭素
- (b) Feather構造の繊維状ナノ炭素
- (c) Tubular構造の繊維状ナノ炭素

As-prepared

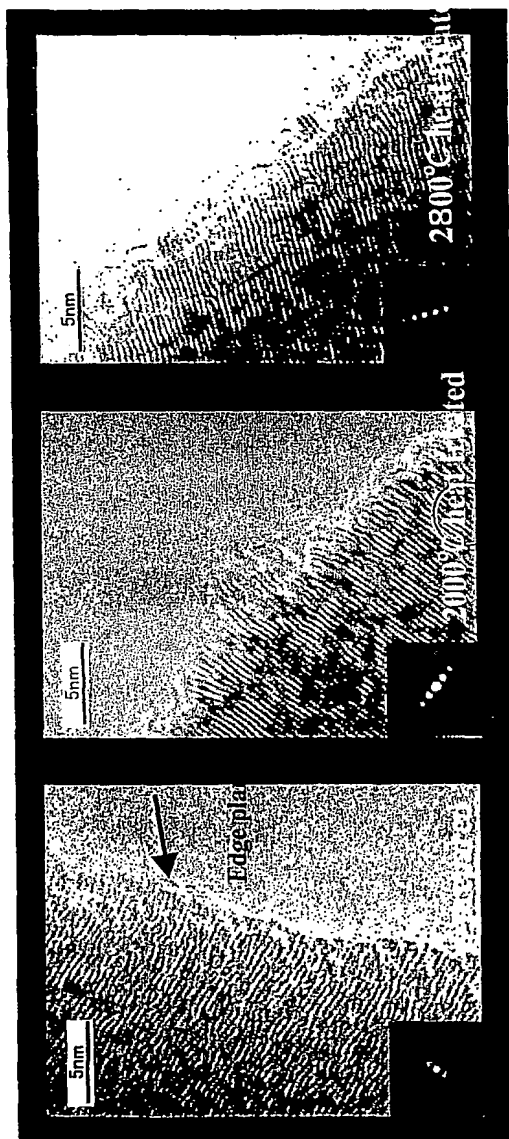
2800°C heat-treated



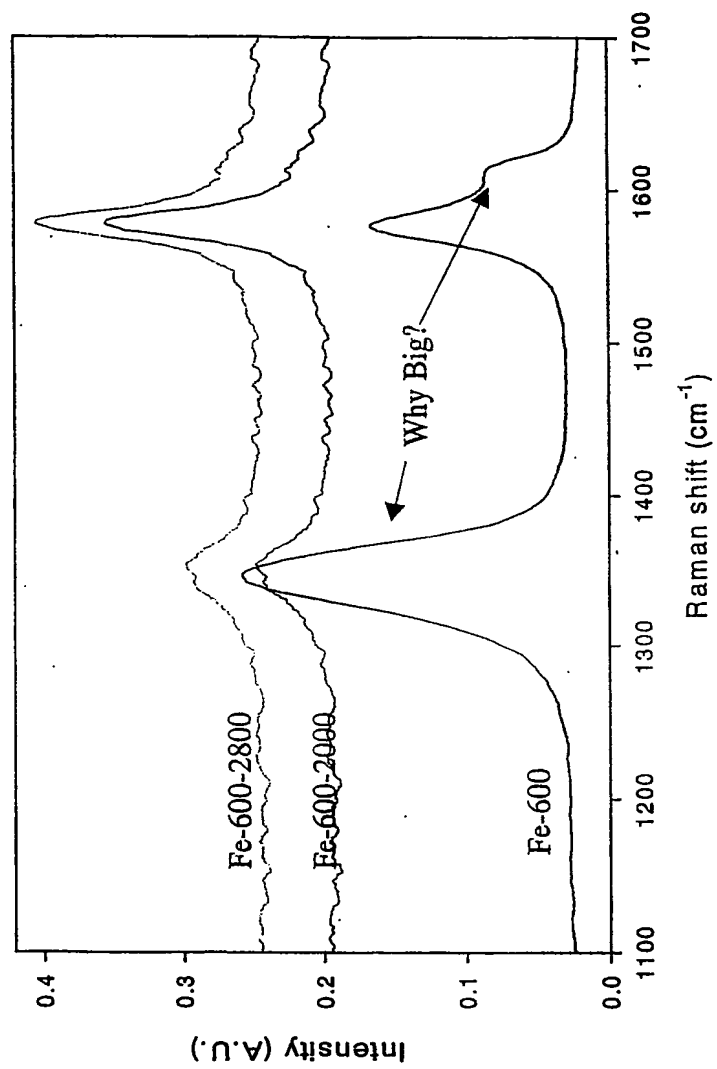
第 30 図

繊維状ナノ炭素の高分解能透過型電子顕微鏡写真と Raman spectra

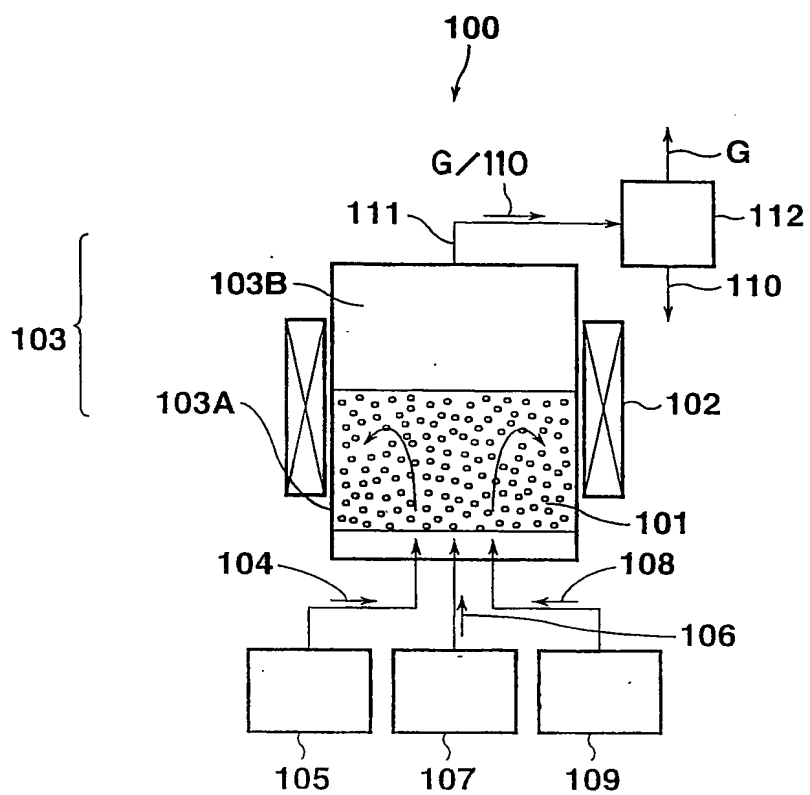
(a) (b) (c)



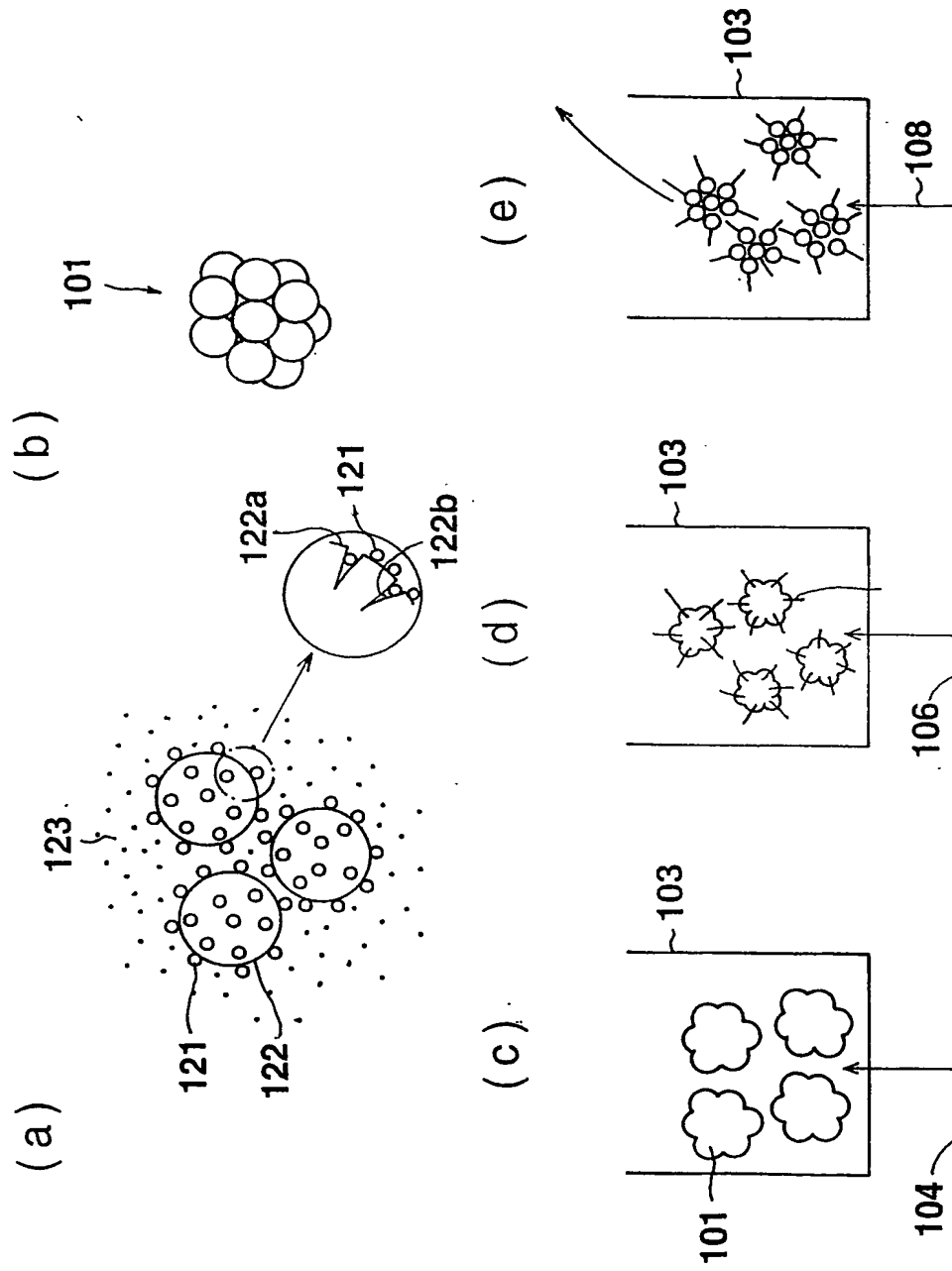
第 31 図



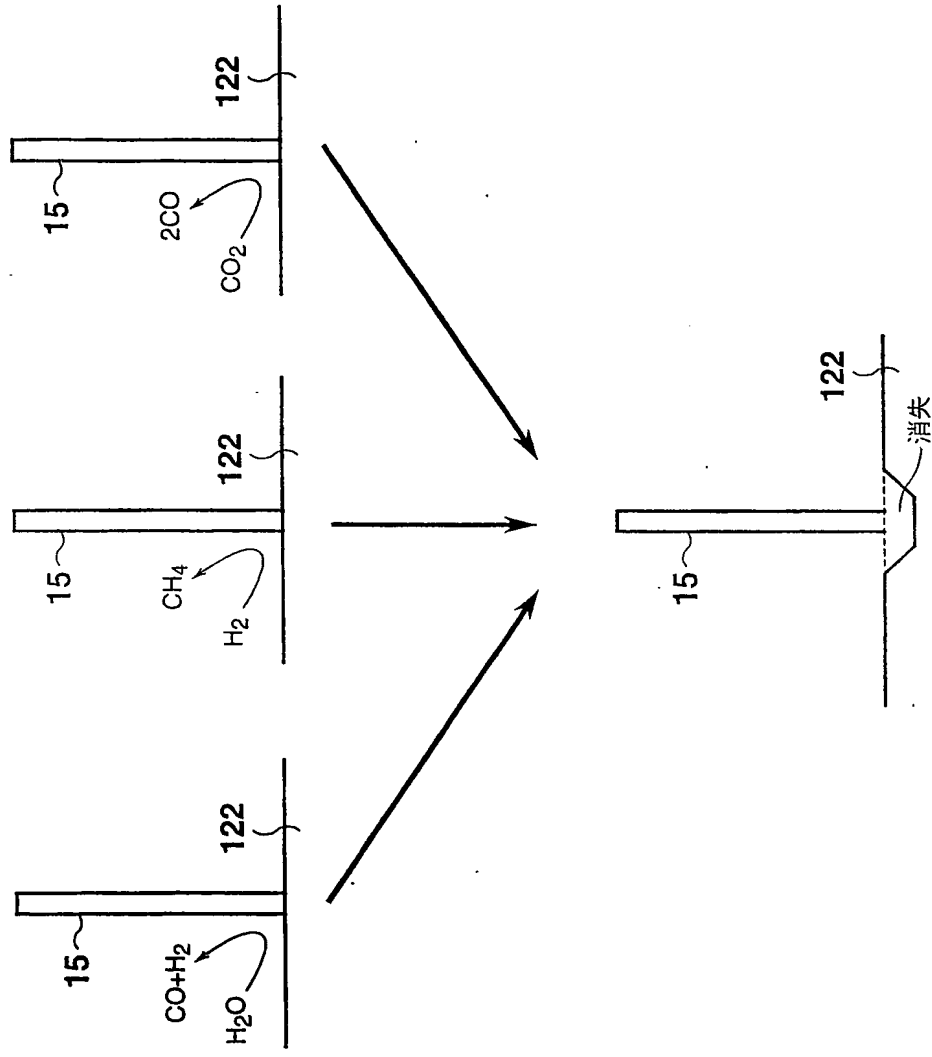
第 32 図



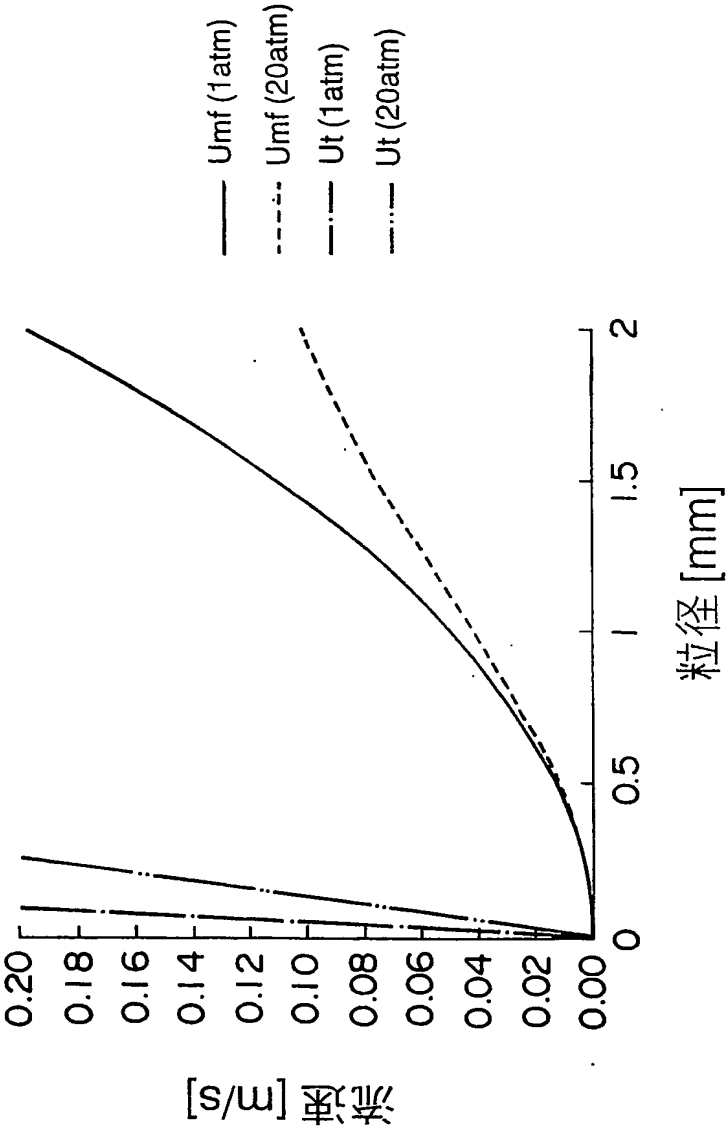
第 33 図



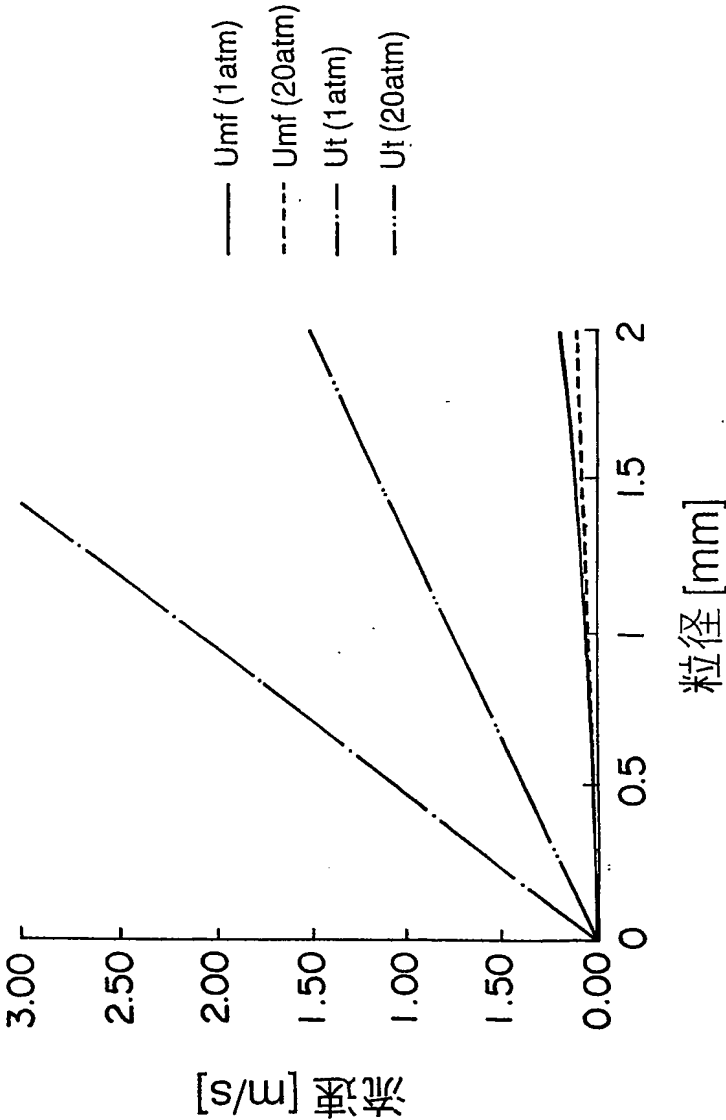
第 34 図



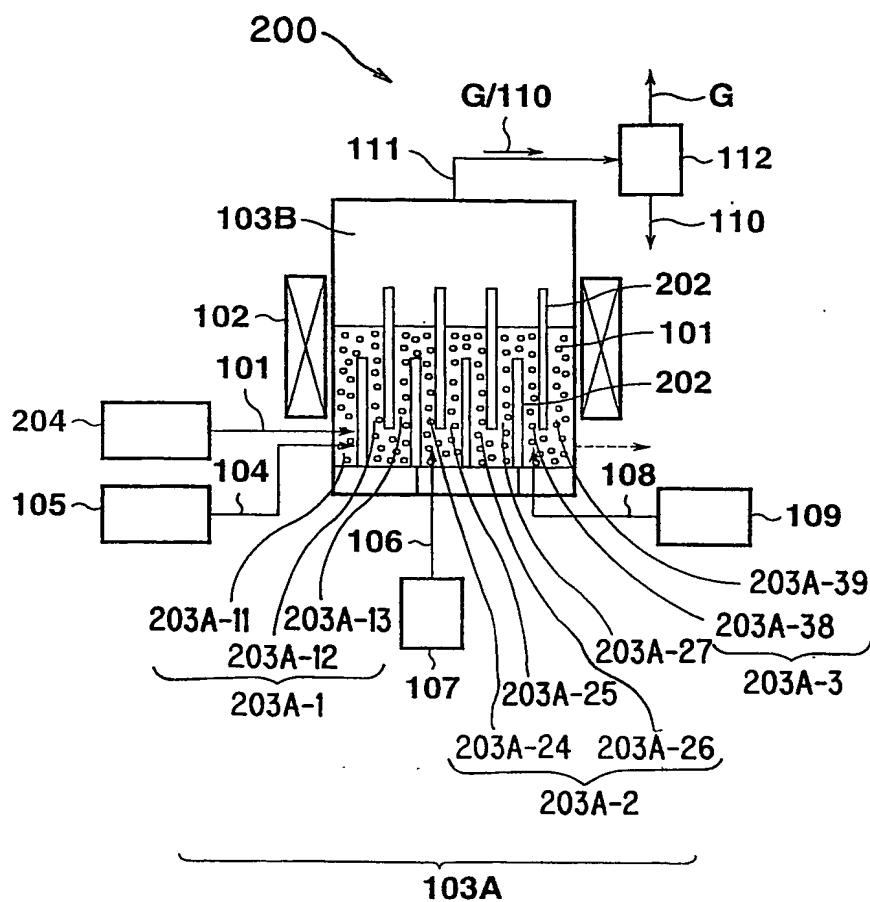
第 35 図



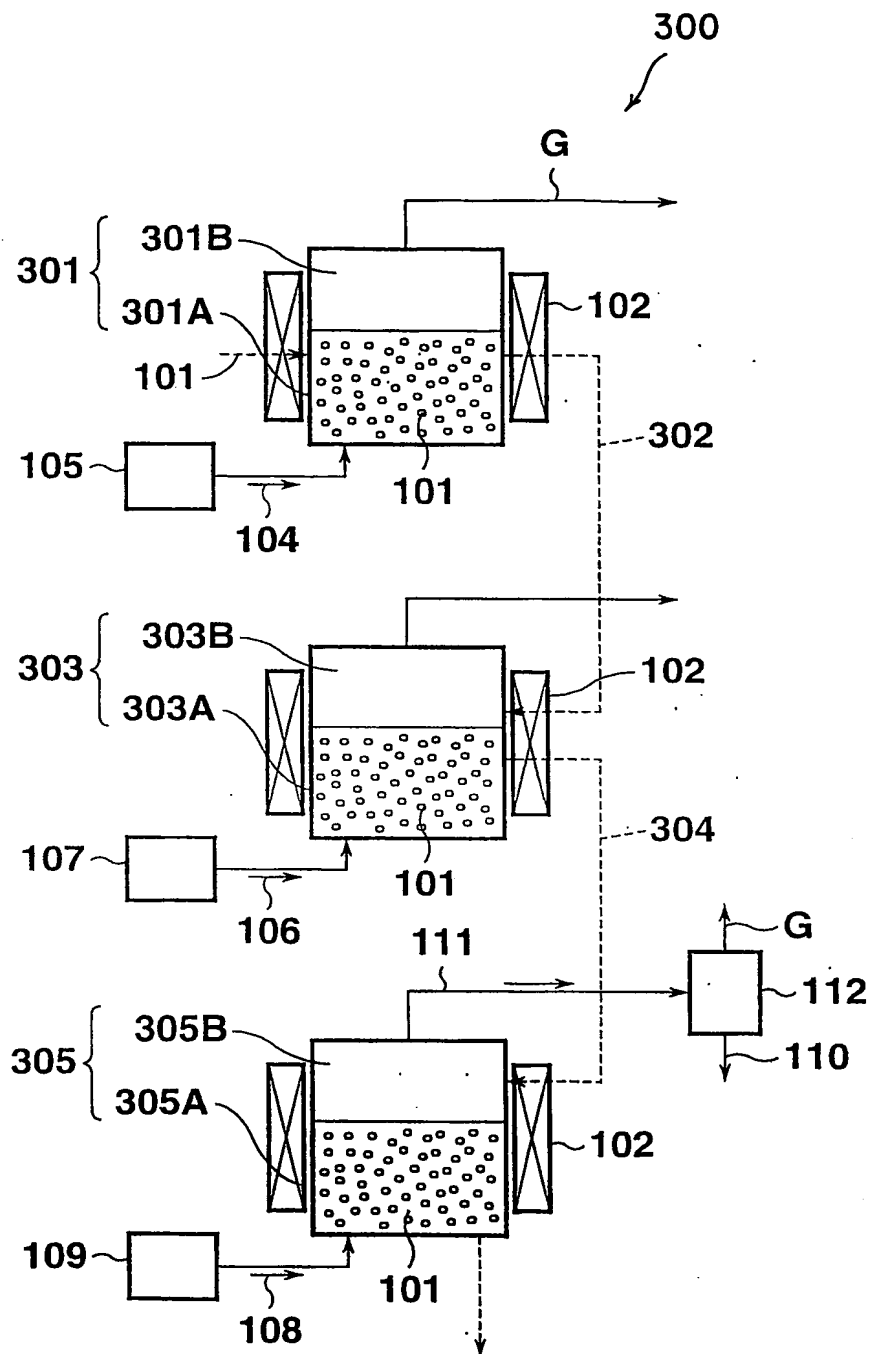
第 36 図



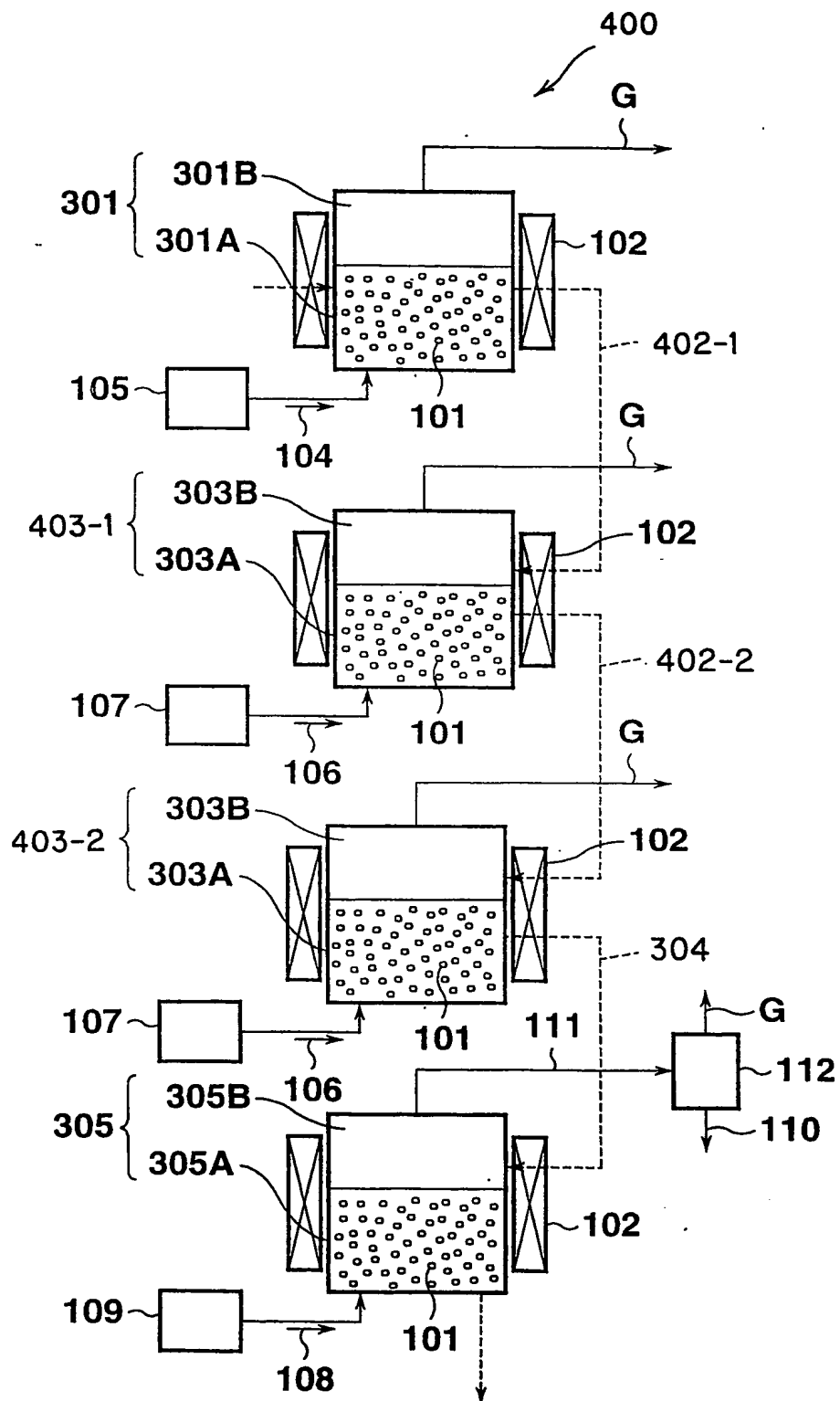
第 37 図



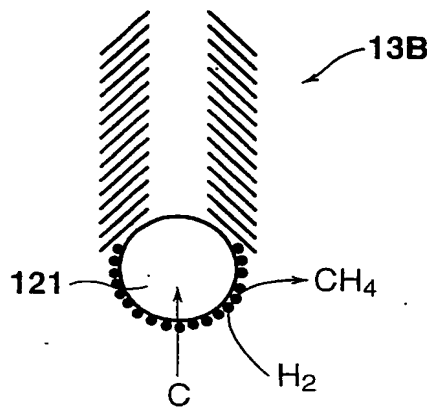
第 38 図



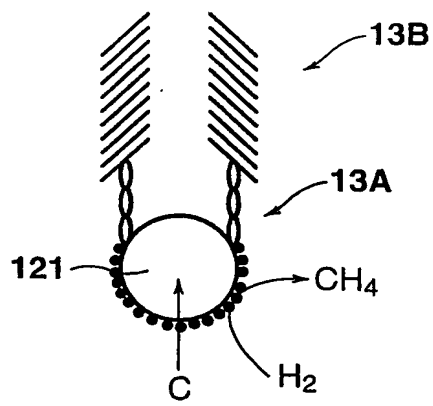
第 39 図



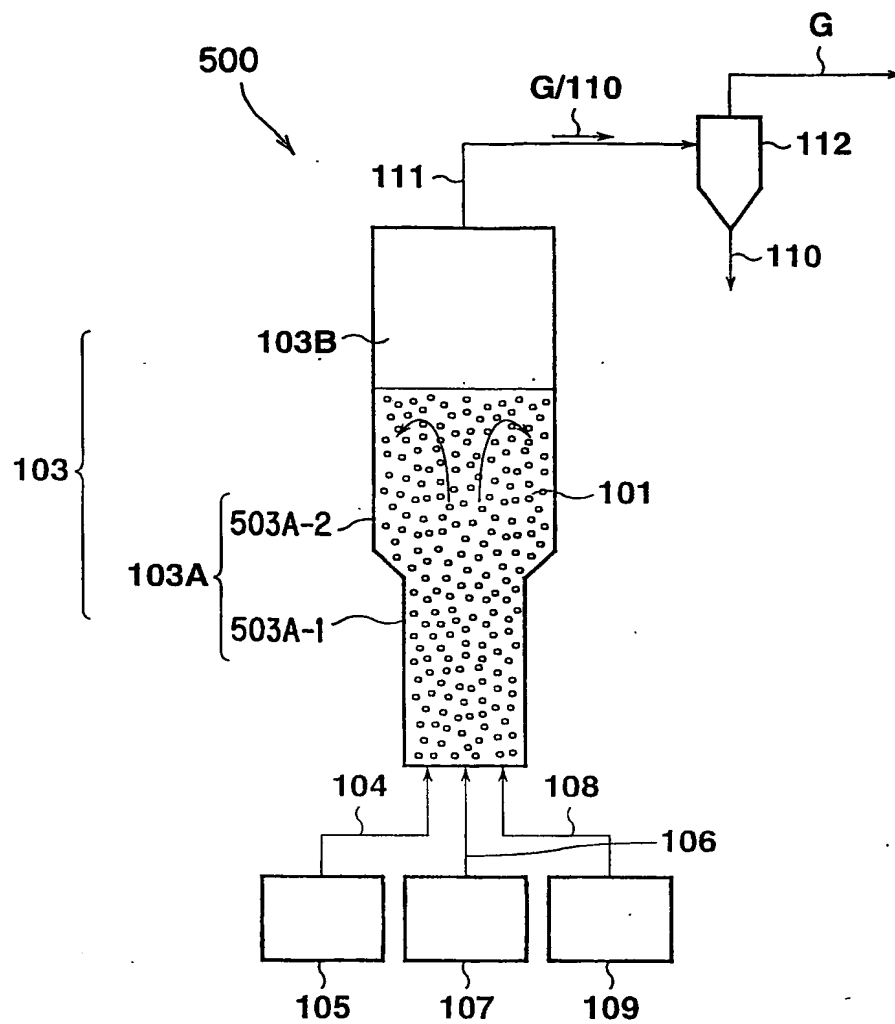
第 40 図



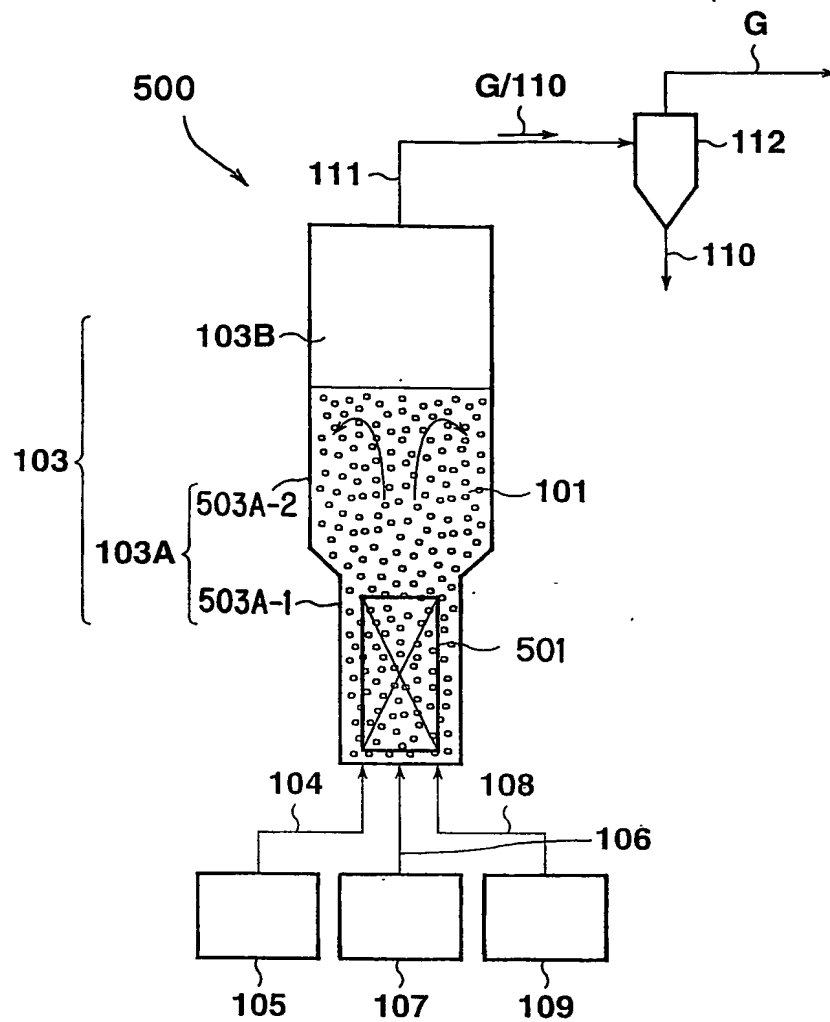
第 41 図



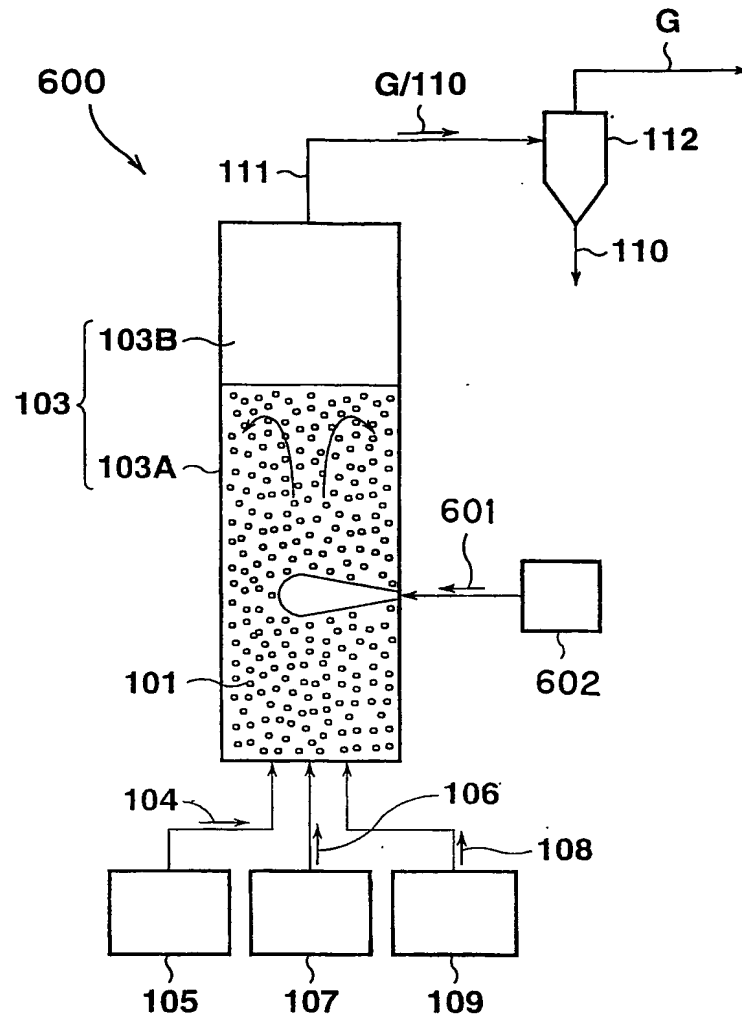
第 42 図



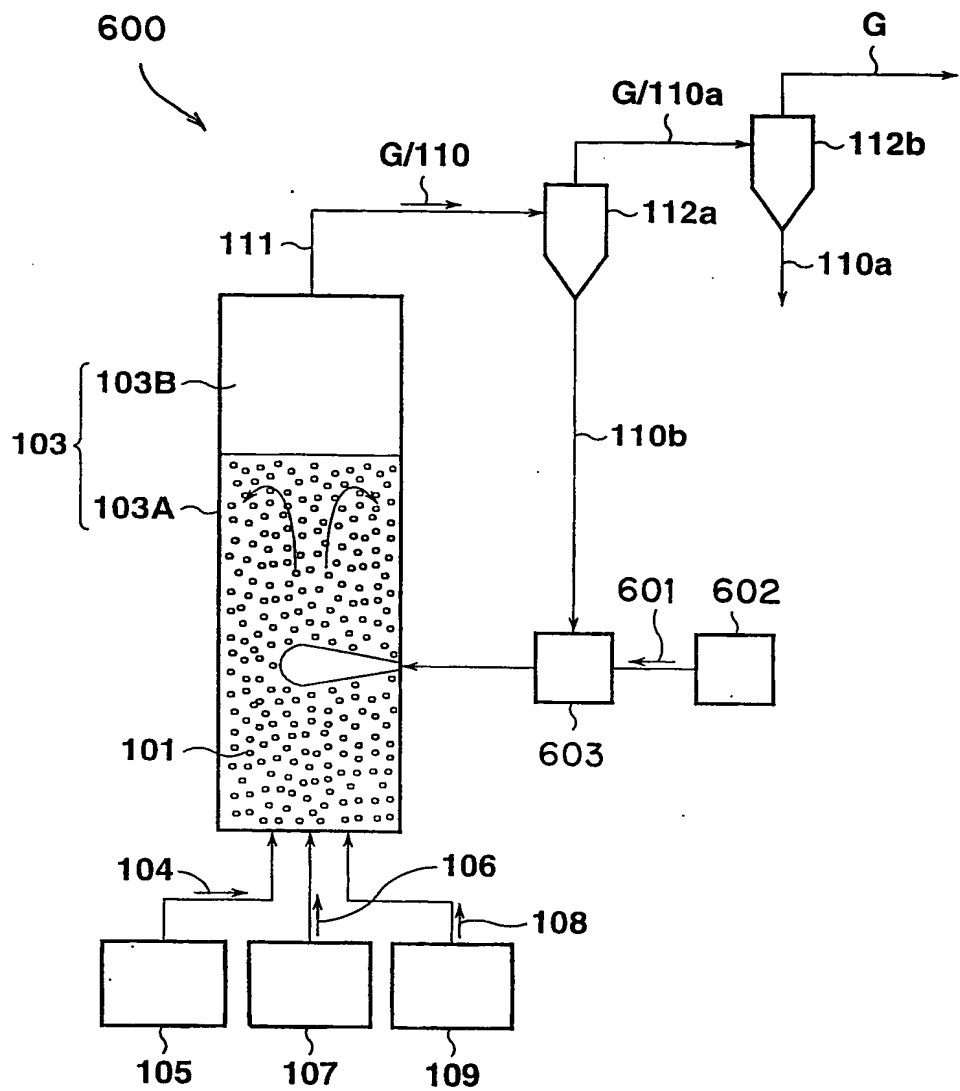
第 43 図



第 44 図

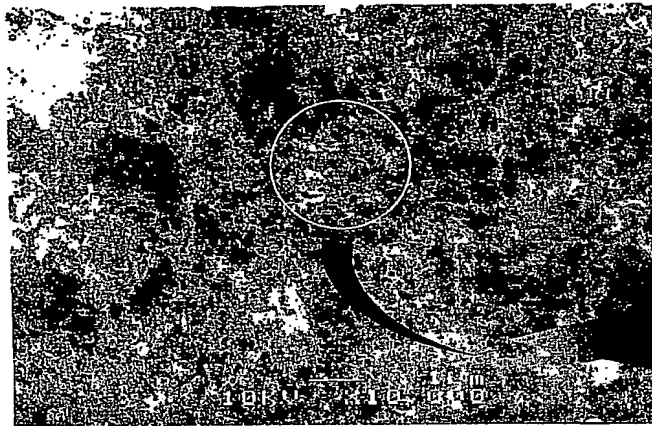


第 45 図



第 46 図

(a)



1 μm ×10000

(b)



1 nm ×100000

第 47 図

(a)



└ 1μm ×10000

(b)



└ 100nm ×50000

第 48 図

(a)



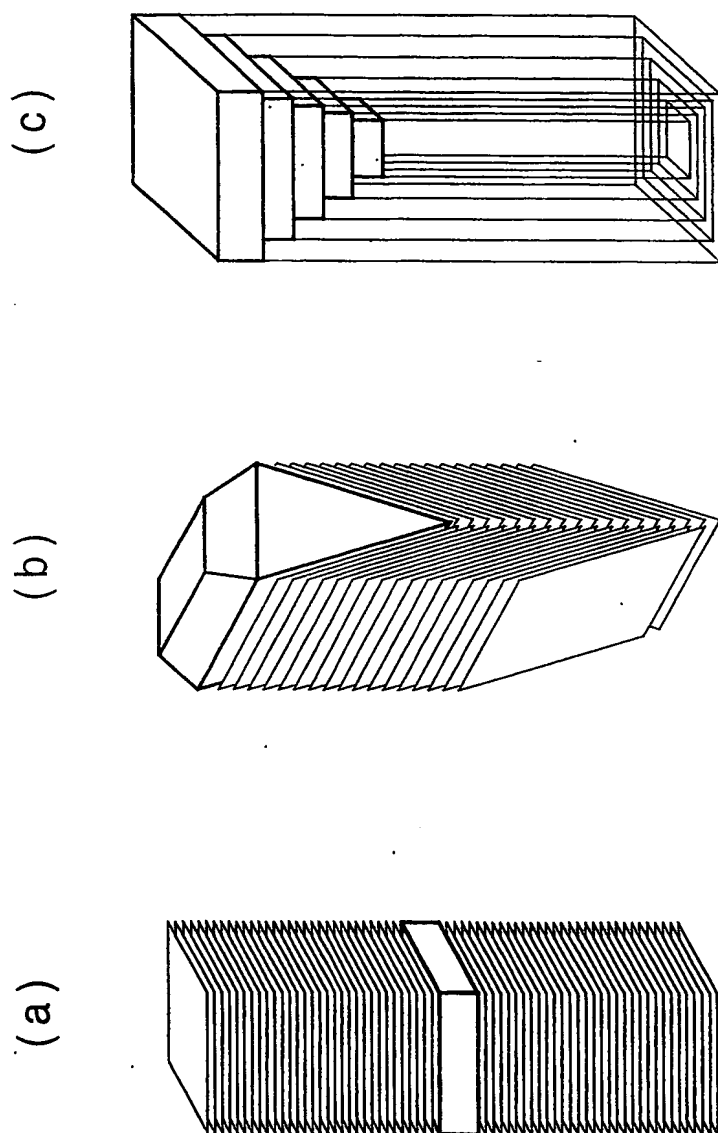
└ 1μm ×10000

(b)

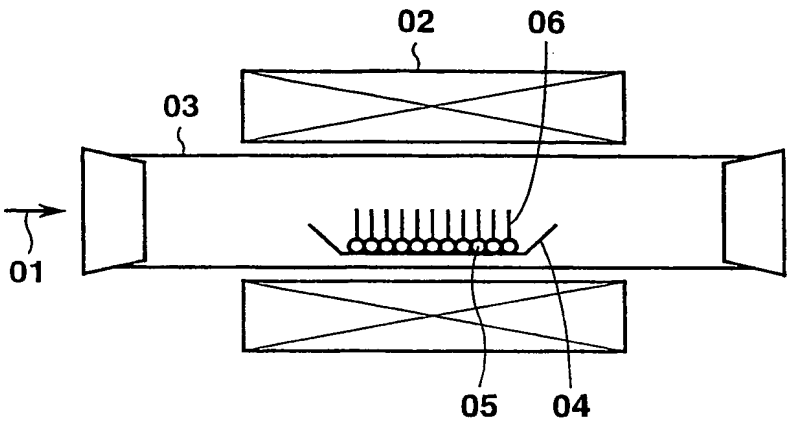


└ 100nm ×100000

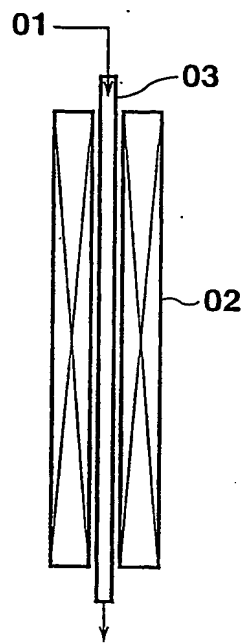
第 49 図



第 50 図



第 51 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14892

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D01F9/127, 9/133, C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D01F9/127, 9/133, C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-146635 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.),	35-37, 39, 40, 48-53
A	21 May, 2003 (21.05.03), Mode for carrying out the invention (Family: none)	1-34, 38, 41-47
A	US 4855091 A (The Dow Chemical Co.), 08 August, 1989 (08.08.89), Full text & EP 198558 A & JP 61-239019 A & CA 1313732 A & DE 3688209 T	1-53
A	US 5830326 A (NEC Corp.), 03 November, 1998 (03.11.98), Full text. & JP 5-125619 A	1-53

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 February, 2004 (23.02.04)

Date of mailing of the international search report
09 March, 2004 (09.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14892

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002-58139 A1 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA), 16 May, 2002 (16.05.02), Full text & JP 2002-146634 A	1-53

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D01F9/127, 9/133 C01B31/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D01F9/127, 9/133 C01B31/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-146635 A (三菱重工株式会社), 2003.05.21, 発明の実施の形態 (ファミリーなし)	35-37, 39, 40, 48-53
A		1-34, 38, 41-47
A	US 4855091 A (The Dow Chemical Company), 1989.08.08, 全文参照 & EP 198558 A & JP 61-239019 A & CA 1313732 A & DE 3688209 T	1-53

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.02.2004

国際調査報告の発送日

09.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実

印

4S

9158

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5830326 A (NEC Corporation) , 1998. 1 1. 03, 全文参照 &JP 5-125619 A	1-53
A	US 2002-58139 A1 (SHOWA DENKO K.K.) , 200 2. 05. 16, 全文参照 &JP 2002-146634 A	1-53

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.